Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

155. BAND, 3. HEFT

MIT 7 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 26. FEBRUAR 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28/30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 155 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen Seite

Rao, K. Bhaskara, and **G. Gopala Rao,** Volumetric Estimation of Arsenite with Potassium Permanganate and Ceric Sulphate. Iodine Monochloride Catalysis in Sulphuric Acid Medium 161

Majumdar, A. K., and **B. R. Singh,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part VII. Estimation and Separation of Silver from Precious Metals . . . 166

Kangro, W., und **H. Pieper,** Eine Methode zur Präzisionsbestimmung von Eisen und von Oxydationsmitteln. Mit 2 Textabbildungen 169

Bionda, G., und **E. Bruno,** Mikrobestimmung des Bors in den Weinen der Aeolischen Inseln (Sizilien). Mit 1 Textabbildung 183

Perpar, M., und **M. Tišler,** 4-substituierte Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen. IV. Mitteilung. 4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid 186

Pietsch, R., Die Fällung von Vanadium mit Phenarsazinsäure 189

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Volumetric Estimation of Arsenite with Potassium Permanganate and Ceric Sulphate

Iodine Monochloride Catalysis in Sulphuric Acid Medium

By

K. Bhaskara Rao and G. Gopala Rao

(Eingegangen am 2. Oktober 1956)

Although arsenious acid and its salts appear to be good reducing agents in view of the potentials of the following systems:

$$2H_2O + HAsO_2 = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \quad E_0 = -0.554 \text{ Volt},$$
$$4OH^- + AsO_2^- = AsO_4^{---} + 2H_2O + 2e^- \quad E_0 = 0.67 \text{ Volt},$$

its reaction with potassium permanganate and ceric sulphate is slow at the room temperature.

Vanino[12] and Kühling[7] reported that the rate of reaction between arsenite and permanganate is increased by raising the temperature. Kolthoff[5] states that the direct titration of arsenite with permanganate at the boiling temperature gives good results only when carried out in hydrochloric acid medium, and not in sulphuric acid medium. According to C. Lang[8], R. Lang[9], Cantoni[2] and Pročke and Švéda[10] traces of iodide or iodate catalyse the reaction so much that the titration could be carried out at 40° C in sulphuric acid solution. The procedure finally recommended by R. Lang[9] consists in the titration of arsenite with permanganate in 0.5—2 N hydrochloric acid medium, containing about 1 g of sodium chloride and one drop of 1/400 M potassium iodide or iodate solution. Kolthoff and Bright[6] recommended that the last 1—1.5 ml of permanganate solution may be added dropwise until the faint pink colour persists for 30 seconds. The procedure recommended by Kolthoff and Bright[6] is not quite satisfactory as the pink colour at the true end point is not stable. It disappears slowly due to the interaction between the permanganate and the hydrochloric acid. Swift and Gregory[11] carried out the titration in 6 N hydrochloric acid medium using the iodine monochloride end point. It is interesting to note that hydrochloric acid does not interfere through an induced mechanism in the titration of arsenite by potassium permanganate, as it does in the titration of ferrous iron. Gleu[3] reported the use of osmium tetroxide as a catalyst in the titration of arsenite with potassium permanganate in sulphuric acid solution.

We have now found that iodine monochloride strongly catalyses the reaction between arsenite and potassium permanganate even in sulphuric acid medium. The catalysed reaction is so rapid that arsenite can be directly titrated by potassium permanganate in sulphuric acid medium, even with a trace of the iodine monochloride catalyst, e. g. one drop of 0.005 M solution for 50 ml of the reaction mixture. The advantage of using sulphuric acid (in place of hydrochloric acid) is that the end point is quite sharp and stable; whereas in hydrochloric acid medium the pink colour of the permanganate is not stable. A large number of experiments carried out by us have shown that while the variation in sulphuric acid concentration does not have any effect, an increase of the iodine monochloride catalyst, above 0.5 ml of 0.005 M solution is detrimental. The end point cannot be easily detected due to the brownish yellow colour of the free iodine liberated. Moreover, a premature end point results perhaps due to the iodine monochloride itself functioning as an oxidising agent. In our experience the titration of arsenite with potassium permanganate can be carried out rapidly in 1 N sulphuric acid, using two drops of 0.005 M iodine monochloride solution as a catalyst in a total volume of 50 ml. Employing this procedure we have carried out several estimations of arsenite and some typical results are given in Table 1.

Table 1. *Permanganometric Estimation of Arsenite*
X ml of about 0.01 M arsenious acid + sulphuric acid to keep the overall acidity at 1 N + 0.1 ml of 0.005 M iodine monochloride + water to make upto 50 ml — titrated with about 0.05 N standard potassium permanganate solution

Amount of arsenite taken millimoles	Amount of arsenite found millimoles	Amount of arsenite taken millimoles	Amount of arsenite found millimoles
0.0312	0.0312	0.1560	0.1558
0.0624	0.0624	0.1872	0.1870
0.0936	0.0934	0.2496	0.2492
0.1248	0.1245		

Arsenious acid reacts with ceric sulphate more slowly than with permanganate. Browning[1] found that cerium dioxide is only slowly reduced by arsenious acid even in a hot sulphuric acid medium. Job[4] stated that the oxidation of potassium arsenite takes place only in presence of dextrose. Willard and Young[13] have investigated the use of potassium bromide and iodine monochloride catalysts for the titration of arsenious acid with ceric sulphate in hydrochloric acid solution.

They have stated that the concentration of the chloride ion is of far greater importance than the concentration of hydrogen ion for a rapid titration. Swift and Gregory[11] have emphasized the importance of maintaining certain minimum concentration of hydrochloric acid when

the iodine monochloride end point is employed for the detection of the equivalence point. One serious disadvantage of the use of hydrochloric acid in cerimetric titrations is that it cannot be used for the reverse titration, since hydrochloric acid reduces ceric sulphate when added in excess. The reverse titration is possible only when sulphuric acid is used.

From the foregoing review of literature, it is evident that no one has utilised the reaction between arsenite and ceric sulphate in sulphuric acid medium for analytical purposes using iodine monochloride catalyst, although it was used by GLEU[3] in the presence of osmium tetroxide as catalyst. Our experiments have shown that the reaction between arsenious acid and excess ceric sulphate is very slow at the room temperature in sulphuric acid medium. It has been also found that the rate of reaction increases with increasing concentration of ceric sulphate and decreases with increasing concentration of sulphuric acid. The results of the experiments carried out to study the rate of the uncatalysed reaction are given in Table 2.

Table 2. *Effect of Time and Sulphuric Acid Concentration on the uncatalysed Reaction between Arsenite and Excess Ceric Sulphate*

5 ml of about 0.05 N ceric sulphate + 5 ml of about 0.01 M arsenious acid + water to make upto 50 ml.—Kept at the room temperature for varying times—unreacted ceric sulphate is estimated by titration with standard ferrous ammonium sulphate solution using ferroin as indicator

Amount of arsenite taken = 0,05376 millimoles

Time of reaction in hours	Amount of arsenite oxidised in millimoles		
	0.5 N H_2SO_4	1.0 N H_2SO_4	5.0 N H_2SO_4
1	0.0224	0.02184	0.02072
2	0.03136	0.02912	0.02688
4	0.04032	0.03808	0.03472
8	0.05152	0.04846	0.04032
12	0.05375	0.05264	0.04704
16	0.05376	0.05375	0.05375

The results in Table 2 show that the reaction between arsenite and ceric sulphate in sulphuric acid medium is so slow at the room temperature that it is not useful for analytical purposes. However, we have found that the reaction is very rapid in the presence of iodine monochloride and that the reaction so catalysed can be used for the direct titration of arsenite with ceric sulphate and viceversa. The results recorded in Table 3 (p. 164) show that such titrations give accurate values in the estimation of arsenite.

In these titrations of arsenite with ceric sulphate in sulphuric acid medium we have not experienced the difficulty noticed by WILLARD and YOUNG[13] who carried out the titration in hydrochloric acid medium. They

Table 3. *Cerimetric Estimation of Arsenite*

X ml of about 0.01 M arsenious acid + sulphuric acid to keep the overall acidity at 0.5 N + 0.5 ml of 0.005 M iodine monochloride + water to make upto 50 ml — titrated with about 0.05 N standard ceric sulphate solution using ferroin as indicator

Amount of arsenite taken millimoles	Amount of arsenite found millimoles	Amount of arsenite taken millimoles	Amount of arsenite found millimoles
0.0282	0.0282	0.1692	0.1689
0.0564	0.0564	0.2256	0.2252
0.1128	0.1125		

found that towards the close of the titration the redbrown colour of the ferroin disappears on the addition of each drop of ceric sulphate, but appears again in a few seconds. Hence, Willard and Young[13] recommended that the titration be continued until the red brown colour does not reappear even after waiting for one minute. In the procedure now developed by us, if the titration is carried out dropwise towards the end the pink colour disappears only at the correct end point and does not appear again. The end point is much more stable than in hydrochloric acid medium. Our experiments have shown that the reaction is rapid enough for direct titration if the sulphuric acid concentration is below 2 N. Above 3 N sulphuric acid concentration the reaction is too slow to be useful for the direct titration. We have noticed that the amount of iodine monochloride, used as catalyst, also effects the results. Satisfactory results are obtained only when the amount of catalyst is below that corresponding to 1 ml of 0.005 M iodine monochloride per 50 ml of solution. The use of higher amounts of iodine monochloride involves a blank correction. Moreover, the detection of the end point also becomes difficult due to the presence of iodine liberated from iodine monochloride.

We have also carried out potentiometric titrations varying the concentration of sulphuric acid and catalyst. In the first series of experiments the overall acidity of sulphuric acid is kept at about 0.5 N and the amount of iodine monochloride is varied from 0.5 ml to 5 ml per 50 ml of reaction mixture. When the volume of iodine monochloride added is below 1 ml of 0.005 molar solution, the reaction has been found to be rapid enough giving satisfactory determinations of arsenite. The break at the end point amounted to about 150 mv per drop of 0.05 N ceric sulphate. But as the amount of iodine monochloride added is increased, the reaction rate decreases as shown by the observation that the attainment of equilibrium potential is very slow after each addition of ceric sulphate. The potential break at the end point also decreases. With 2 ml of iodine monochloride the break is about 80 mv, while it is only 60 mv with 5 ml of iodine monochloride. Moreover, premature endpoints are obtained due to the iodine monochloride itself acting as an oxidant. In

the second series of our experiments the sulphuric acid concentration is varied from 0.5 N to 5 N, and the volume of iodine monochloride added is kept constant at 0.5 ml of 0.005 M solution per 50 ml total volume. The results have shown that the titration can be easily made when the sulphuric acid concentration is below 1 N; and that the titration becomes increasingly difficult with increasing acid concentration. In 5 N sulphuric acid, it takes about 5—10 min for the potential to reach a steady value after each addition of ceric sulphate. However the potential break is not very much decreased with the increasing acid concentration, so that accurate end points are possible.

The use of sulphuric acid in the cerimetric estimation of arsenite has the advantage that the reverse titration of ceric sulphate with arsenite is possible. Indeed experiments carried out by us give very accurate results for such reverse titrations.

Summary

1. Conditions have been developed for the volumetric estimation of arsenite by direct titration with potassium permanganate in sulphuric acid medium, employing iodine monochloride as catalyst. The end point in these titrations is more stable than in the titrations in hydrochloric acid medium.

2. We have found that the slow reaction between arsenious acid and ceric sulphate in sulphuric acid solution is greatly accelerated by iodine monochloride, so that the reaction can be used for the direct titration of arsenious acid by standard ceric sulphate, employing ferroin as the internal indicator. The end point can also be detected potentiometrically under the conditions prescribed by us. The use of sulphuric acid now recommended also makes feasible the reverse titration of ceric sulphate by arsenite.

References

[1] Browning, P. E.: Z. anorg. allg. Chem. **22**, 297 (1899). — [2] Cantoni, O.: Ann. Chim. applicata **16**, 153 (1926). — [3] Gleu, K.: Z. anal. Chem. **95**, 305 (1933). — [4] Job, A.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **134**, 1052 (1902). — [5] Kolthoff, I. M.: Z. analyt. Chem. **64**, 257 (1924). — [6] Kolthoff, I. M., and H. Bright: Volumetric Analysis by I. M. Kolthoff, p. 286. — Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 577 (1937). — [7] Kühling, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 404 (1901). — [8] Lang, C.: Chem. Ztg. Rep. **37**, 774 (1898); **44**, 48 (1905). — [9] Lang, R.: Z. anorg. allg. Chem. **152**, 197 (1926); cf. Z. analyt. Chem. **69**, 348 (1926). — [10] Pročke, O., and J. Švéda: Časopis československ. Lékárnictva **5**, 68 (1925); cf. Chem. Zbl. **1926**, I, 1859. — [11] Swift, E. H., and C. H. Gregory: J. Amer. chem. Soc. **52**, 901 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **88**, 284 (1932). — [12] Vanino, L.: Z. analyt. Chem. **34**, 426 (1895). — [13] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1372 (1928); **55**, 3260 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **79**, 360 (1930).

Prof. G. Gopala Rao, Head of the Chemistry Department, Andhra University
Waltair, India

Jadavpur University, Calcutta-32, India

Bismuthiol II as an Analytical Reagent

Part VII*

Estimation and Separation of Silver from Precious Metals

By

ANIL KUMAR MAJUMDAR and BHU RATNA SINGH

(Eingegangen am 3. Oktober 1956)

Separation of silver has an important bearing in the metallurgy of precious metals. In spite of the presence of several methods for its separation, an attempt has been made with Bismuthiol II and the results thereof have been recorded in this paper.

In previous communications[1–5], it was shown that with Bismuthiol II lead, palladium, platinum, bismuth, silver and thallium(I) could be estimated and separated from each other and from almost all ions.

It has recently been observed that the reagent can be further utilised for the separation of silver from Os, Ir, Ru, Rh and Au at a p_H between 8 and 9, if thiosulphate is used to complex the interfering ions and at a p_H range of 5 to 9, complexone III (disodium salt of ethylenediamine tetra acetic acid) keeps Os, Ir, Ru and Rh in solution.

Cyanide, though it forms complexes both with silver and palladium, allows the precipitation of silver by the reagent at a p_H of about 6, when palladium remains in solution. Separation from platinum can only be done to a limited extent. In presence of silver (15 mg) and in a volume of 125 ml the maximum amount of platinum that can be kept in solution is only 5 mg and even then silver is precipitated at a p_H of about 8 to 9 in presence of a large excess of both tartaric acid (2—4 g) and complexone III (1—2 g).

Experimental

Reagents and apparatus. Chemicals used were of highest purity available.

An aqueous solution (0.5%) of the K-salt of the reagent ($C_8H_5N_2S_3K$, m. p. 248 °C) was used as the precipitant.

A solution of silver nitrate was prepared and standardised by the chloride and the Bismuthiol II methods[5].

Solutions of precious metals were prepared in the same way as stated in an earlier paper[3].

For the measurement of p_H a bench model p_H meter was used.

---

* Part VI see Z. analyt. Chem. **155**, 86 (1957).

Estimation of Silver

a) Separation from OsO_4^{2-}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Ru^{3+}, Rh^{3+} with complexone III

About one g each of complexone III and ammonium nitrate was added to the solution diluted to 125 ml. The p_H of the solution was then adjusted anywhere between 5 and 9 by ammonia and the solution was warmed to 50—60° C for precipitation of silver by the reagent solution added dropwise with stirring. The precipitate was then filtered and washed with warm water, dried at 110—120° C and weighed (see Table 1).

Table 1

Ag taken mg	Ions added	mg	Wt. of ppt. mg	Ag found mg
3.175	OsO_4^{2-}	10	9.86	3.193
15.87		15	48.6	15.73
3.175	Os^{4+}	10	9.76	3.160
9.52		10	29.2	9.46
3.175	Ir^{4+}	6	9.78	3.166
15.87		15	48.4	15.60
3.175	Ru^{3+}	10	9.80	3.174
15.87		15	49.2	15.93
3.175	Rh^{3+}	6	9.76	3.160
9.52		10	29.0	9.39

b) Separation from OsO_4^{2-}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Ru^{3+}, Rh^{3+} and Au^{3+} in Presence of Thiosulphate

The solution after neutralisation was treated with 1 g each of sodium thiosulphate and ammonium nitrate and the p_H of it was adjusted to about 8—9 by ammonia. The solution was then warmed to about 60° C and treated with the reagent solution till the latter was in excess sufficient to completely precipitate the silver. The mixture was allowed to stand for nearly 45 minutes and filtered, washed with cold water, dried and weighed (see Table 2). In hot solution of thiosulphate, the silver complex was found to have slight solubility.

Table 2

Ag taken mg	Ions added	mg	Wt. of ppt. mg	Ag found mg
3.175	OsO_4^{2-}	10	9.82	3.180
15.87		15	48.6	15.73
3.175	Os^{4+}	6	9.78	3.166
15.87		12	48.4	15.60
3.175	Ir^{4+}	9	9.88	3.20
9.52		10	29.4	9.519
3.175	Ru^{3+}	10	9.80	3.174
9.52		10	29.2	9.46
3.175	Rh^{3+}	6	9.84	3.186
15.87		10	48.4	15.60
3.175	Au^{3+}	20	9.76	3.160
15.87		15	48.8	15.80

c) Separation from Palladium

After the addition of about 1 g each of potassium cyanide and ammonium nitrate, the solution was acidified (methyl red indicator) with dilute sulphuric acid and diluted to 125 ml. To the boiling hot solution was added then the reagent solution and the precipitate obtained thereby was digested for about 8—10 minutes to decompose the silver cyanide complex that might have formed. It was afterwards filtered, washed, dried and weighed as usual (see Table 3).

Table 3

Ag taken mg	Pd added mg	Wt. of ppt. mg	Ag found mg
3.175	10	9.80	3.174
15.87	30	48.4	15.60

d) Separation from Platinum

For separation from platinum, complexone III (1—2 g) and tartaric acid (2—4 g) were added to the solution diluted to 100 ml and to this solution after the adjustment of p_H to 8 (red to phenolphthalein) was added the reagent solution for precipitation of silver. The precipitate after filtration and washing was dried and weighed (see Table 4).

Table 4

Ag taken mg	Pt added mg	Wt. of ppt. mg	Ag found mg
3.175	3	9.88	3.20
3.175	6	10.0	3.238
15.87	5	49.2	15.93
15.87	8	50.0	16.19

Summary

Silver can be separated as its Bismuthiol II complex from OsO_4^{2-}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Ru^{3+}, Rh^{3+} with thiosulphate or complexone III as the masking agent at a p_H between 5 and 9. Au^{3+} can be kept in solution only by thiosulphate at a p_H 8—9 and cyanide complexes palladium at a p_H of about 6. Separation from platinum in presence of a mixture of tartaric acid and complexone III is possible only to a limited extent.

References

[1] Majumdar, A. K.: J. Indian chem. Soc. **19**, 396 (1942); **21**, 347 (1944). — [2] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **154**, 262 (1957); **155**, 1 (1957). — [3] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **155**, 7 (1957). — [4] Majumdar, A. K., and B. R. Singh: Z. analyt. Chem. **154**, 413 (1957); **155**, 86 (1957). — [5] Majumdar, A. K., and B. R. Singh: Z. analyt. Chem. **155**, 81 (1957).

A. K. Majumdar, Professor of Inorganic Chemistry, Jadavpur University, Jadavpur, Calcutta-32 (India)

Aus dem Institut für Chemische Metallurgie an der Technischen Hochschule, Braunschweig

Eine Methode zur Präzisionsbestimmung von Eisen und von Oxydationsmitteln

Von

W. Kangro und H. Pieper

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 22. Oktober 1956)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns gemeinsam mit G. Wiebke[4] eine Methode zur Präzisionsbestimmung von Eisen und von Eisenoxyden nebeneinander angegeben. Ferner wurde in dieser Arbeit bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, die neue Methode über die Oxydation oder Reduktion von Eisensalzen auch zur Bestimmung von Oxydations- und Reduktionsmitteln anzuwenden.

Die Methode beruht auf einer „inneren" Elektrolyse von Eisenhalogeniden, einer Elektrolyse also, die ohne äußere Stromzufuhr vonstatten geht. Kathode ist eine Platinelektrode, Anode ein gewogenes Silberblech. Am Platin wird das dreiwertige Halogenid zu zweiwertigem reduziert, das frei werdende dritte Halogenatom verbindet sich an der Anode zu Silberhalogenid, das gewogen wird. Die Halogenäquivalente entsprechen den Molen Eisen.

Bereits G. Wiebke[6] hat darauf hingewiesen, daß die Potentiale einer Silberelektrode gegen Halogenidlösungen weit unedler liegen, als dasjenige der Eisen(III)-Eisen(II)-halogenidelektrode: wenn beide Eisensalze in gleicher Molarität vorliegen, beträgt das Potential gegen Wasserstoff bei Zimmertemperatur + 0,77 V, während Ag-AgCl + 0,22, Ag-AgBr + 0,07 und Ag-AgJ — 0,15 V zeigen. Für die „innere" Elektrolyse stehen also beim Chlorid rund 0,55 V, beim Bromid 0,70 V zur Verfügung. Bei der Jodidlösung beträgt die Potentialdifferenz sogar 0,92 V, jedoch setzt Eisen(III)-chlorid aus Kaliumjodidlösungen Jod in Freiheit. Anfangs, wo nur reines Eisen(III)-salz vorliegt, sind diese Potentiale noch erheblich höher, sinken aber mit der Bildung von Eisen(II)-salz sehr schnell ab, so daß man im Durchschnitt mit Potentialen von etwa + 0,94 bis etwa + 0,59 V rechnen kann für die Zeit, in der ein nennenswerter Strom fließt. Je mehr Eisen(III)-salz verschwindet, um so weiter sinkt das Ox-Redoxpotential der Eisenelektrode ab. Wenn keine Nebenreaktionen auftreten, müßte die innere Elektrolyse so lange andauern und Strom geben, bis Potentialgleichheit an der Eisen- und der Silberhalogenidelektrode erreicht ist. Bei dem Potential der Ag-AgCl-Elektrode

von 0,22 V müßte das Konzentrationsverhältnis Fe^{3+} zu Fe^{2+} bereits etwa $1 \cdot 10^{-10}$ betragen, also weit unterhalb jeder analytischen Grenze liegen. In Silberbromid- oder Jodidlösungen liegen die Verhältnisse noch extremer.

Auf Grund dieser Betrachtungen kann man theoretisch eine sehr hohe analytische Genauigkeit erwarten. Voraussetzung ist allerdings, daß keinerlei störende Nebenreaktionen eintreten. Störend wirken hier vor allem Oxydationen. Und da scheint es ganz besonders der Sauerstoff der Luft zu sein, der zu Fehlern Anlaß geben kann. Kangro u. Wiebke[4] und auch besonders G. Wiebke[6] hatten festgestellt, daß Platin offenbar die Fähigkeit hat, den Sauerstoff der Luft in die Lösung zu übertragen. Nur wenn die Platinzuleitungen der Elektrode nicht in der Luft endeten, sondern in indifferenter Gasatmosphäre, konnte der Elektrolysenstrom auf $1 \cdot 10^{-6}$ Amp. absinken, wenn aber der Platinstiel der Elektrode bis zur Zimmerluft hinausgeführt wurde, blieb stets ein konstanter Reststrom von etwa 0,5—1,0 Milliamp. übrig, der beliebig lange weitere Oxydation bewirkte, weit über die vorhandenen Oxydationsäquivalente des Eisens hinaus. Diese Sauerstoffübertragung durch das Platin dürfte es erklären, daß man in normaler Anordnung, bei der die Platinzuleitungen der Elektrode in Luft ragen, Eisen(III)-lösungen nur bis zu einem Potential von etwa + 0,55 V (gegen Wasserstoff) reduzieren kann. Wiebke[6] bestimmte das Potential einer Fe^{3+}/Fe^{2+}-Elektrode gegen Silberbromid und zwar nach praktisch vollständiger Reduktion (Reststrom = 0,3 Milliamp.) in Kompensation. Er fand praktisch keine Spannungsdifferenz mehr. Das Potential der Elektrode gegen Wasserstoff beträgt dann etwa + 0,1 V. Diese Lösung ergab mit Rhodan keinerlei Verfärbung. Ließ man diese Lösung nun stehen und sorgte nicht weiter für peinlichen Ausschluß des Sauerstoffes, so stieg das Potential in einigen Stunden auf etwa + 0,55 V (gegen Wasserstoff) an. Dieses Potential aber erwies sich als recht konstant und sogar reproduzierbar. Die Lösung ergab nun mit Rhodan eine schwach rosa Färbung. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß die von W. Fischer u. R. Bock[3], auch R. Bock u. M. Herrmann[1] festgestellte Tatsache, daß sich Eisen(III)-salzlösungen nur bis zum Potential von + 0,54 V (gegen Wasserstoff) reduzieren lassen, auf dieser oder einer ähnlichen Sauerstoffübertragung durch Metalle, besonders durch Platin, beruht.

Wie die Beleganalysen in den genannten Arbeiten von Kangro u. Wiebke und von Wiebke zeigen, ergibt diese Methode Werte, die untereinander bis auf ± 0,01—0,2% übereinstimmen. Als Testsubstanz wurde das Eisen(III)-oxyd nach Brandt der Firmen Merck und Riedel-de Haën verwandt.

Wenn auch ohne weiteres anzunehmen ist, daß dieses Oxyd sehr rein ist, so kann doch nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß es diese

extrem hohe absolute Reinheit aufweist und daß es tatsächlich eine rein daltonide Verbindung darstellt. Es erschien daher wünschenswert, unabhängig von allen Annahmen über die Struktur und die Reinheit des bisher angewandten Eisen(III)-oxyds zu beweisen, daß die vorgeschlagene Methode auch absolut genaue Werte zu geben vermag. Zu diesem Zwecke wurden zwei Wege beschritten: einmal wurde eine Bestimmung einer genau eingewogenen Menge von Jod vorgenommen, das andere Mal wurde reinstes Eisenmetall eingewogen und seine Menge aus Eisen(III)-chloridlösung ermittelt. Die Atomgewichte von Jod und Eisen wurden zu 126,910 und 55,85 angenommen.

Methode

Es wurde im allgemeinen nach der von KANGRO u. WIEBKE[4] angegebenen Methode gearbeitet. Jedoch erwiesen sich einige Abänderungen an der Apparatur und auch im analytischen Vorgehen als unerläßlich, so daß es angebracht ist, hier die neue Apparatur kurz zu beschreiben.

Die Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich: Ein Glasgefäß G von etwa 400 ml Inhalt ist oben mit einem Gummistopfen S verschlossen. Durch diesen Stopfen führen zwei Glasrohre für die Zu- und Ableitung eines indifferenten Gases (meist Kohlendioxyd), ferner zwei vertikal verschiebbare Kupferstäbe Cu, in deren Klemmschlitze die Anoden A_1 und A_2 eingesetzt werden. Die Anoden bestehen aus passend gebogenen Blechen von Reinsilber. Wie schon WIEBKE[6] gezeigt hat, muß das Silber von besonders hoher Reinheit sein, da sonst unedlere Metalle, z. B. Kupfer, in Lösung gehen und das Ergebnis fälschen können. Beide Anoden können wahlweise aus der Lösung herausgehoben werden, wobei sie aber noch im Gefäß unterhalb des Stopfens S bleiben, der bei dieser Manipulation nicht geöffnet wird. Die kleinere Anode A_1 dient zur Vorreduktion und Reinigung der Lösung, sie wird daher nicht gewogen. Die Anode A_2 dient der eigentlichen Bestimmung, sie wird daher sehr sorgfältig vorbehandelt und selbstverständlich genauestens gewogen. Als Kathoden werden eine PERKIN-Rührelektrode R und eine WINKLER-Netzelektrode K, beide aus Platin, verwandt. Um die erwähnte Übertragung von Luftsauerstoff in die Lösung und zusätzliche Oxydation zu vermeiden, wurden auch bei dieser Anordnung die Platinstiele der Elektroden nur bis in die Kohlendioxydschicht innerhalb des Gefäßes G geführt und hier in Glasröhren eingeschmolzen, die in üblicher Weise über Quecksilber den Kontakt mit den Kupferableitungen vermittelten. Diese Anordnung hat sich als weit günstiger erwiesen als die von KANGRO u. WIEBKE. Die

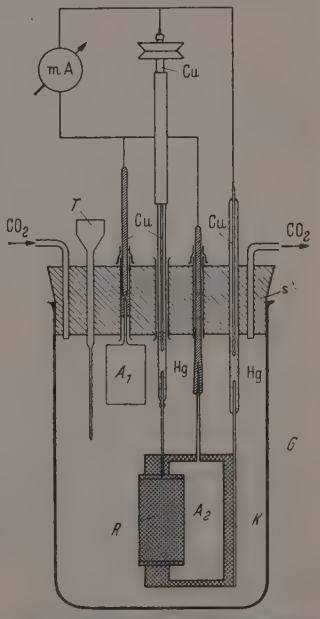


Abb. 1. Apparatur zur Präzisionsbestimmung von Eisen und von Oxydationsmitteln durch innere Elektrolyse

von Kangro u. Wiebke verwandten Kugellager aus Stahl, die eine bedenkliche Fehlerquelle darstellten, wurden fortgelassen, der Glasstiel der rotierenden Perkin-Elektrode drehte sich in einem eng anliegenden Glasrohr. Durch den Trichter T kann die zu analysierende Lösung zugegeben werden. Der Strom der „inneren" Elektrolyse wird am Präzisionsmilliamperemeter (mA) gemessen.

Alle Wägungen wurden mit der Halbmikrowaage von Mettler, Type E 6, ausgeführt, die auf $\pm$ 0,02 mg genaue Werte ergeben kann. Die Angaben der Waage wurden mit einem von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt geeichten Gewichtssatz nachgeprüft. Zur Überprüfung der Einstellung der Waage im optischen Bereich wird nach jeder Wägung ein 50 mg Gewicht abgehoben und die neue Einstellung sorgfältig ermittelt. Der Nullpunkt der Waage wird vor und nach jeder Wägung nachgeprüft. Alle Wägungen werden auf das Vakuum umgerechnet.

Die Elektrolytlösung besteht meist aus 150—200 ml luftfreien destillierten Wassers, dem 2 ml konz. Salzsäure und 2 g Kaliumjodid zugefügt sind. Zu dieser Lösung wird das Oxydationsmittel gegeben.

Vor jeder Analyse wird die zur Jodabscheidung dienende Anode A_2 in 5%iger Kaliumcyanidlösung von noch anhaftendem Silberjodid gereinigt. Anschließend wird die Elektrode mit dem neutralen Entfettungsmittel „Rei" abgerieben, darauf sehr gründlich gespült. Nach dem Abtropfen auf Filterpapier wird die Silberelektrode kurz über der Bunsenflamme getrocknet. Zur Entfernung etwa noch verbliebener Spuren von Silbercyanid wird die Elektrode anschließend noch 15 min lang mit einer 0,2 n Ammoniumjodidlösung behandelt. Dann wird nochmals gut gespült und 20 min lang im Trockenschrank bei 250° C getrocknet.

Nach Einsetzen beider Anoden in ihre Halterungen wird der Stopfen S auf das Gefäß G gesetzt, wo er bis zur Beendigung der Analyse unverändert bleibt. Zunächst wird die Anode A_1 in die Lösung gesenkt. Der Kohlendioxydstrom wird angestellt, die Rührung in Gang gesetzt und der äußere Stromkreis über das Milliamperemeter (mA) geschlossen. Es setzt die Vorreduktion ein, bei der aller gelöste Sauerstoff, eventuell entstandenes Eisen(III)-chlorid und anderer Oxydationsmittel reduziert werden. Die Vorreduktion gilt als beendet, wenn die Stromstärke im äußeren Stromkreise auf etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Amp. abgesunken ist. Durch diese Vorreduktion wird übrigens die Lösung gleichzeitig an Silberjodid gesättigt, so daß die Gefahr eines Inlösunggehens des späterhin zu wägenden Silberjodidniederschlages vermieden wird. Nun wird die Anode A_1 bei geschlossenem Stopfen S unter Kohlendioxyd aus der Lösung gehoben und die genau gewogene Anode A_2 in die Lösung gesenkt. Sodann wird die „innere" Elektrolyse durch langsames Zutropfen der Lösung mit dem Oxydationsmittel in Gang gesetzt. Bei der maximal zugelassenen Stromdichte von etwa 2 Milliamp. cm² und einer Silberoberfläche von etwa 75 cm² soll die Anfangsstromstärke demnach 150 Milliamp. nicht überschreiten. Durch Einstellen der Tropfgeschwindigkeit des Oxydationsmittels läßt sich die Stromstärke gut regulieren. Auch diese Elektrolyse wird als beendet angesehen, wenn die Stromstärke auf $1 \cdot 10^{-5}$ A abgesunken ist. Die Klemmenspannung beträgt dann etwa $1 \cdot 10^{-4}$ V.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Gefäß G geöffnet und die mit Silberjodid überzogene Elektrode A_2 aus ihrer Halterung genommen. Sie wird sofort mit einem weichen Strahl dest. Wassers abgespült und für einige Zeit in dest. Wasser gestellt. An ein Gestell aus Aluminium angeklammert kommt die Elektrode in einen auf 80° C vorgewärmten Trockenschrank und wird in diesem auf 250° C erhitzt und 15 min lang bei dieser Temperatur belassen. Diese Art der Trocknung vermeidet ein Abplatzen des Niederschlages.

Wie Wiebke[6] gezeigt hat, reicht die Erwärmung auf 250° C aus, um etwa gebildete Spuren von Silberoxyd zu zersetzen, nicht aber um im Silber gelösten

Sauerstoff zu entfernen. WIEBKE fand geringe Unterschiede in den Gewichtszunahmen zwischen Silberelektroden, die im Vakuum abgekühlt worden waren, und solchen, die in üblicher Weise in Luft im Exsiccator erkaltet waren. Diese Fehlerquelle vermeidet WIEBKE dadurch, daß er den Exsiccator vor der Wägung auspumpt. Ferner konnte WIEBKE durch wiederholtes Erwärmen einer Elektrode auf 250° C zeigen, daß die Behandlung bei dieser Temperatur keinerlei Gewichtsänderungen hervorruft.

Wenn man, wie es hier durchweg geschehen ist, vom Eisen(III)-chlorid ausgeht und die Abscheidung von Jod dadurch hervorruft, daß man der Lösung Kaliumjodid zusetzt, so könnte die Frage auftreten, ob sich nicht neben dem Silberjodid auch ein wenig Silberchlorid bildet, was eine zu geringe Gewichtszunahme ergäbe. WIEBKE[6] hat jedoch bereits darauf hingewiesen, daß das Verhältnis der Löslichkeitsprodukte von AgCl zu AgJ 1, $2 \cdot 10^6$ beträgt, so daß praktisch kein AgCl entstehen kann. Tatsächlich konnte WIEBKE an einer mit AgCl überzogenen Elektrode, die einige Stunden lang in Kaliumjodidlösung gestanden hatte, gewichtsmäßig den vollständigen Austausch des Chlor-Ions gegen das Jod-Ion nachweisen.

Jodanalysen

Die erhebliche Flüchtigkeit der Jodkristalle schon bei Zimmertemperatur erschwert das Arbeiten mit elementarem Jod beträchtlich. Es wurde deshalb in Kaliumjodid gelöstes Jod verwandt. Auch hierbei mußte zunächst festgestellt werden, bei welchem Konzentrationsverhältnis KJ zu J eine Verflüchtigung des Jods einsetzen kann. Zur Klärung dieser Frage wurden Jod-Jodkaliumlösungen 5 Std lang mit einem Strom von fein verteiltem Kohlendioxyd behandelt, der in einer nachgeschalteten Waschflasche mit Jodkalium alles etwa verdampfte Jod abgeben mußte. Es ergab sich, daß bei Zimmertemperatur aus Lösungen bis herunter zu einem Molverhältnis 5 KJ auf 1 J sich kein Jod verflüchtigt.

Um die größte Genauigkeit der Mettler-Waage auszunutzen, müßte die Auswaage an Jod nach dem Versuch bei 999,99 mg liegen. Bei einem nur fünffachen Überschuß an Kaliumjodid und 200 ml Lösung ergibt das einen Gehalt an Kaliumjodid von 25 g im Liter. Nach W. ERBER[2] nimmt aber die Löslichkeit von Silberjodid in starken Jod-Ionenlösungen erheblich zu, so daß man maximal mit einer 0,1 n Jodidlösung arbeiten darf. Im vorliegenden Falle wären das 16,6 g KJ im Liter. Aus diesem Grunde mußte die Einwaagen an Jod auf 500—630 mg reduziert werden, so daß die zulässige Höchstkonzentration an Kaliumjodid bei einem fünffachen Überschuß noch nicht erreicht wurde. Trotzdem trat anfangs an den oberhalb der Lösung befindlichen Silberteilen Verfärbung ein. Eine nähere Untersuchung ergab aber, daß durch zu intensives Rühren die Jodlösung verstäubt, wodurch Jodverluste entstehen. Durch Verminderung der Rührgeschwindigkeit und Erhöhung der CO_2-Stromes über der Lösung ließ sich diese Fehlerquelle vollständig beseitigen.

Durch eine andere Erscheinung entstanden beim Einfüllen der Jod-Jodkaliumlösung in das Gefäß *G* erhebliche Schwierigkeiten. Wurde die gesamte abgewogene Menge an Jod-Jodkaliumlösung auf einmal durch den Trichter *T* in das Gefäß *G* gebracht, so ergab die anfänglich recht hohe Konzentration an Jod eine sehr erhebliche Stromdichte an der Silberanode. Dadurch wird aber die Form und Haltbarkeit des Silberjodidniederschlages ungünstig beeinflußt, er neigt zum Abblättern. Zwar kann man durch einen Widerstand im äußeren Stromkreis — etwa 10 Ohm — die Stromdichte auf das gewünschte Maß von etwa 2 Milliamp./cm² herabdrücken, es

bleibt dann aber im Gefäß längere Zeit hindurch eine zu konzentrierte Jodlösung, aus der sich Jod beim Rühren entfernen kann. Außerdem setzt dann wie später noch gezeigt werden wird, auch die direkte chemische Reaktion an der Anode verstärkt ein. Es ist daher weit günstiger, wenn die Jodlösung langsam und allmählich zugegeben wird, am besten durch Zutropfen. Die Tropfgeschwindigkeit ergibt die gewünschte Stromdichte. Bei langsamen Zutropfen aber ist die Jodlösung besonders leicht zusätzlichen Oxydationen durch den Luftsauerstoff oder auch durch den im Spülwasser etwa noch gelösten ausgesetzt. An Stelle der von Kangro und Wiebke benutzten einfachen Gewichtsbürette und Nachspülens mit Wasser wurde daher eine neue Einfüllapparatur verwandt (vgl. Abb. 2): E ist ein Glasrohr, das durch den Gummistopfen S hindurch bis dicht über die Oberfläche der Lösung führt und am oberen Ende in einem Schliff F_1 endet. In diesen Schliff F_1 paßt der Kern vom Hahnschliff H am Gefäß B. Das Gefäß B trägt oben einen größeren Schliff F_2, auf den eine Tülle mit Rohrleitung aufgesetzt werden kann. Die Schliffe F_1 und F_2 und der Hahn H sind mit Silicon-Hochvakuumfett der Firma Wacker-Chemie, München, geschmiert. Diese Masse wird von der Jod-Jodkaliumlösung nicht angegriffen.

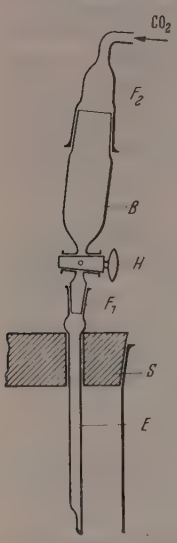


Abb. 2. Einfüllapparatur

Die Jod-Jodkaliumlösung wurde in einem 100 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen angesetzt. Das Jod und das Kaliumjodid waren reinste Präparate von Merck, das destillierte Wasser wurde jedesmal ausgekocht und unter Kohlendioxyd erkalten gelassen. Man wägt zunächst die Kaliumjodidmenge größenordnungsmäßig ein und fügt darauf das Wasser zu. Das Gewicht der entstandenen Lösung wird sehr genau bestimmt (Mettler-Waage). Nur Lösungen, die völlig farblos bleiben, werden weiterverwandt. Sodann wird das Jod zugegeben und die nunmehr fertige Jod-Jodkaliumlösung genauestens gewogen.

Im Gefäß G befindet sich ein Elektrolyt, der in 180 ml Wasser 2 g Eisen(II)-chlorid und 2 ml konzentrierte Salzsäure enthält. Aus der genau gewogenen Jod-Jodkaliumlösung werden nun etwa 5 ml mit Hilfe einer Vollpipette entnommen und schnell in das Gefäß B der Einfüllapparatur gebracht. Es wird mit möglichst wenig Wasser nachgespült und gleich der Schliff F_2 mit der CO_2-Zuleitung aufgesetzt. Der Erlenmeyer-Kolben mit der restlichen Jod-Jodkaliumlösung wird sofort nach der Entnahme geschlossen und genauestens zurückgewogen. Ist alle Jodlösung aus dem Gefäß B in den Elektrolyten getropft, werden dieses Gefäß und das Einfüllrohr E gründlich mit Wasser nachgespült.

Insgesamt wurden drei Ansätze von Jod-Jodkaliumlösungen gemacht, die 15 Einzelbestimmungen ergaben. Die Ergebnisse sind in den Tab. 1 bis 3 wiedergegeben.

Wie ersichtlich, beträgt der mittlere Fehler aller Bestimmungen $+ 0{,}02\,\%$. Er ist also recht klein. Trotzdem fällt auf, daß alle Jodauswaagen zu hoch gefunden worden sind, und zwar je nach der bereiteten Jodlösung, ein wenig verschieden zu hoch: die Lösung 2 ergab den geringsten Fehler, die Lösung 3 den größten. Das läßt darauf schließen, daß es sich hier um einen Fehler handelt, der irgendwie mit der

Tabelle 1

Eingewogen: $3{,}6512_0$ g J; $18{,}5178_6$ g KJ; $25{,}0078_1$ g H_2O

Nr.	Einwaage an J-KJ-Lösung g	Gehalt an Jod in Einwaage mg	Gefunden Jod mg	Fehler mg	Fehler %
1.	$7{,}9152_1$	$612{,}5_8$	$612{,}6_9$	+ 0,11	+ 0,018
2.	$7{,}8419_4$	$606{,}9_1$	$607{,}0_1$	+ 0,10	+ 0,016
3.	$7{,}8045_9$	$604{,}0_2$	$604{,}1_2$	+ 0,10	+ 0,017
4.	$7{,}8226_5$	$605{,}4_2$	$605{,}6_1$	+ 0,19	+ 0,031
5.	$7{,}8891_7$	$610{,}5_7$	$610{,}6_9$	+ 0,12	+ 0,020
6.	$7{,}8577_5$	$608{,}1_3$	$608{,}2_9$	+ 0,16	+ 0,026
				Mittel:	+ 0,021

Tabelle 2

Eingewogen: $3{,}0168_3$ g J; $18{,}0064_5$ g KJ; $23{,}9936_5$ g H_2O

Nr.	Einwaage an J-KJ-Lösung g	Gehalt an Jod in Einwaage mg	Gefunden Jod mg	Fehler mg	Fehler %
7.	$7{,}7589_7$	$519{,}9_7$	$520{,}0_0$	+ 0,03	+ 0,006
8.	$7{,}4981_9$	$502{,}4_9$	$502{,}5_7$	+ 0,08	+ 0,016
9.	$7{,}2470_2$	$485{,}6_6$	$485{,}7_3$	+ 0,07	+ 0,014
10.	$7{,}6534_1$	$512{,}8_9$	$512{,}9_7$	+ 0,08	+ 0,016
				Mittel:	+ 0,013

Tabelle 3

Eingewogen: $3{,}8073_0$ g J; $19{,}0910_0$ g KJ; $25{,}0569_5$ g H_2O

Nr.	Einwaage an J-KJ-Lösung g	Gehalt an Jod in Einwaage mg	Gefunden Jod mg	Fehler mg	Fehler %
11.	$7{,}7646_0$	$616{,}4_5$	$616{,}6_0$	+ 0,15	+ 0,024
12.	$7{,}8318_5$	$621{,}7_9$	$622{,}0_1$	+ 0,22	+ 0,035
13.	$7{,}6334_1$	$606{,}0_3$	$606{,}2_3$	+ 0,20	+ 0,033
14.	$7{,}6877_3$	$610{,}3_4$	$610{,}5_0$	+ 0,16	+ 0,026
15.	$7{,}7889_1$	$618{,}3_3$	$618{,}5_9$	+ 0,21	+ 0,034
				Mittel:	+ 0,031

Zusammensetzung der eingewogenen Lösung zusammenhängt. Ungenauigkeiten der Einzelbestimmungen spielen eine untergeordnete Rolle. Man muß eine zusätzliche Oxydation des Jodkaliums annehmen. Am nächstliegenden dürfte es sein, im Wasser gelöste Luft für die zusätzliche Oxydation verantwortlich zu machen. Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man berücksichtigt, daß das durchschnittliche Mehr an Jod von 0,13 mg einer Sauerstoffmenge von $8{,}2 \cdot 10^{-3}$ mg entspricht, die bei 20° C aus Luft von Atmosphärendruck bei Sättigung in 0,9 ml Wasser gelöst sind. Wenn auch alles verwandte Wasser stets

frisch ausgekocht wurde, so wurden doch weit mehr als 0,9 ml Wasser verwandt, so daß schon eine geringe Sauerstoffaufnahme weit unterhalb der Sättigung die entsprechende Menge an Sauerstoff geliefert haben kann. Mit Hilfe dieser Annahme läßt sich auch die Tatsache, daß die einzelnen Lösungen ein verschiedenes Mehr ergeben haben, gut erklären. Es muß bei jeder Einwaage eben eine ein wenig andere Luftmenge in dem Wasser geblieben sein.

Jedenfalls ergeben diese Versuche mit Jod, daß die vorgeschlagene Analysemethode mindestens auf + 0,02% genaue Absolutbestimmungen ermöglicht.

Eisenanalysen

Eine Prüfung der vorgeschlagenen Analysenmethode auf ihre Absolutgenauigkeit hin könnte an sich mit verschiedenen definierten Eisenverbindungen ausgeführt werden. So wurde anfangs daran gedacht, reinstes Eisen(III)-chlorid zu verwenden. Eine nähere Betrachtung der vorliegenden Verhältnisse (vgl. Wiebke[6]) ergab jedoch, daß dabei recht erhebliche Fehler entstehen können, die den Beweis unsicher machen. Besser ist es, von reinstem Eisenmetall auszugehen. Als Ausgangsmaterial wurde daher Elektrolyteisen gewählt, dessen einzige Verunreinigung bei rationeller Arbeitsweise der Wasserstoff ist. Jedoch läßt sich der Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens nach Pfanhauser[5] auf etwa 0,003 Gew.-% herabdrücken, wenn man die Abscheidung bei etwa 100° C vornimmt.

Die Abscheidung erfolgte aus dem bekannten Elektrolyt nach Langbein-Pfanhauser-Fischer: 450 g Eisen(II)-chlorid, 500 g Calciumchlorid und 750 g Wasser (luftfrei), dessen p_H-Wert mit Hilfe verdünnter Salzsäure auf 2,8—3,5 eingestellt worden war, Graphitanode, V2A-Stahlkathode, Tondiaphragma, CO_2 als Schutzgas, t° = 100° C, kathodische Stromdichte 25 Milliamp./cm², Stromausbeute 99%. Das abgeschiedene Eisen wurde gründlich und schnell mit heißem Wasser gespült und mit absolutem Methanol vom Wasser befreit. Das Methanol verdunstete sehr schnell. Das Eisen wurde dann sofort in einen Schliffkolben gebracht und unverzüglich genau gewogen. Im gleichen Kolben wurde es an einem 100 cm langen Steigrohr, das mit einem Schliff auf dem Kolben aufsaß, in Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, darauf mit 30%igem Perhydrol oxydiert, worauf das überschüssige Perhydrol sorgfältig verkocht wurde. Dann wurde mit etwa 40 ml Wasser verdünnt. Diese Ausgangslösung wurde nun genau gewogen.

Das weitere Vorgehen war das gleiche, wie schon beschrieben. Der Elektrolyt für die „innere" Elektrolyse enthielt 180 ml Wasser, 2 g Kaliumjodid und 2 ml konzentrierte Salzsäure. Ferner wurden noch 100 mg Eisen(II)-chlorid für die Vorreduktion hinzugefügt.

Es wurden zwei Eisen(III)-chloridlösungen angesetzt, mit denen 9 Einzelbestimmungen ausgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in den Tab. 4 und 5 enthalten.

Wie ersichtlich beträgt der durchschnittliche Fehler bei diesen Versuchen + 0,01%. Bei 7 Bestimmungen ist er positiv, nur bei zweien negativ. Auch hier wird im Durchschnitt mehr Jod gefunden, als der

Tabelle 4

Eingewogen: $3{,}9316_0$ g Fe; $47{,}4256_1$ g Lösung

Nr.	Einwaage Lösung g	Gehalt an Eisen in Lösung mg	dem Eisen entsprechend. Jod mg	Gefunden Jod mg	Fehler mg	Fehler %
1.	$4{,}5306_4$	$375{,}5_9$	$853{,}4_5$	$853{,}5_3$	+ 0,08	+ 0,009
2.	$5{,}0758_4$	$420{,}7_9$	$956{,}1_6$	$956{,}1_2$	— 0,04	— 0,004
3.	$4{,}6847_6$	$388{,}3_7$	$882{,}4_9$	$882{,}6_3$	+ 0,14	+ 0,015
4.	$4{,}9838_0$	$413{,}1_6$	$938{,}8_2$	$938{,}8_8$	+ 0,06	+ 0,006
5.	$4{,}8945_4$	$405{,}7_6$	$922{,}0_1$	$922{,}1_6$	+ 0,15	+ 0,016
					Mittel:	+ 0,01

Tabelle 5

Eingewogen: $2{,}9209_3$ g Fe; $39{,}8761_7$ g Lösung

Nr.	Einwaage Lösung g	Gehalt an Eisen in Lösung mg	dem Eisen entsprechend. Jod mg	Gefunden Jod mg	Fehler %	Fehler mg
6.	$5{,}4767_0$	$401{,}1_6$	$911{,}5_6$	$911{,}6_7$	+ 0,11	+ 0,012
7.	$4{,}8410_1$	$354{,}6_0$	$805{,}7_6$	$805{,}9_3$	+ 0,17	+ 0,021
8.	$5{,}0615_8$	$370{,}7_6$	$842{,}4_3$	$842{,}4_5$	— 0,03	— 0,004
9.	$5{,}5539_1$	$406{,}8_2$	$924{,}4_2$	$924{,}5_4$	+ 0,12	+ 0,012
					Mittel:	+ 0,01

Einwaage an Eisen(III)-chlorid entspricht. Eine Erklärung hierfür könnte ebenfalls in gelöster Luft gefunden werden. Jedoch könnten auch andere, zur Zeit noch unbekannte Ursachen für das sehr geringe Mehr verantwortlich sein. Jedenfalls zeigen diese Versuche eindeutig, daß die vorgeschlagene Analysenmethode auch auf ± 0,01% genaue Absolutwerte ergeben kann.

Kangro u. Wiebke[4] fanden mit dem Eisen(III)-oxyd nach Brandt in 24 Einzelbestimmungen eine Reproduzierbarkeit bis auf im Mittel ± 0,02%. Daraus kann gefolgert werden, daß dieses Präparat innerhalb dieser Fehlergrenze als reines Eisen(III)-oxyd definiert ist.

Analysen von Oxydationsmitteln

Schon Kangro u. Wiebke hatten darauf hingewiesen, daß diese außerordentlich genaue Eisenbestimmung auch zur Analyse solcher Oxydations- und Reduktionsmittel angewandt werden kann, die entweder Eisen(II)-chlorid zu oxydieren oder Eisen(III)-chlorid zu reduzieren imstande sind. Dieser Gedanke soll nun näher geprüft werden.

Es werden Oxydationsmittel, gleichermaßen in Form von Fixanal- oder Titrisol-Lösungen, zu einer durch Vorreduktion vollständig in Eisen(II)-chloridlösung umgewandelten Elektrolyten gegeben und die abgeschiedenen Äquivalente Jod bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

(Die Korrektur der Gewichte auf Vakuum ist unterblieben)

Formel	Präparat	Normalität	Anzahl der Bestimmungen	Fehlergrenzen %	Mittlerer Fehler %
$KBrO_3$	Titrisol	1,0 n	4	+ 0,69 — + 0,73	+ 0,72 ± 0,01
$KBrO_3$	Fixanal	1,0 n	5	+ 0,65 — + 0,70	+ 0,67 ± 0,02
$KMnO_4$	Titrisol	1,0 n	5	+ 0,78 — + 0,81	+ 0,80 ± 0,01
$KMnO_4$	Fixanal	0,1 n	5	+ 0,58 — + 0,64	+ 0,62 ± 0,01
$K_2Cr_2O_7$	Titrisol	1,0 n	4	+ 0,30 — + 0,35	+ 0,33 ± 0,02
KJO_3	Fixanal	0,2 n	5	+ 0,39 — + 0,44	+ 0,42 ± 0,02
J + KJ	Titrisol	0,1 n	4	+ 0,01 — + 0,04	+ 0,02

Wie man sieht, ergeben alle Oxydationsmittel zu hohe Werte. Läßt man die Eisen(II)-chloridlösung ganz fort und gibt das Oxydationsmittel direkt zu einer Lösung von Kaliumjodid in Salzsäure, so werden die Fehler noch größer. Bemerkenswerterweise macht die Titrisollösung von Jod in Jodkalium die einzige Ausnahme: hier wird wieder die hohe Genauigkeit von + 0,02% erreicht. Sehr auffällig ist es aber, daß alle Fehler bei jedem Oxydationsmittel außerordentlich konstant sind, mit Abweichungen von nur ± 0,01% bis ± 0,02%. Die hohe Genauigkeit der Methode ist in Hinsicht der Reproduzierbarkeit demnach erhalten geblieben. Da bei jedem Oxydationsmittel die 4—5 Bestimmungen mit verschiedenen Einwaagen an Lösung ausgeführt worden sind, ergibt sich der absolute Fehler als nahezu streng proportional zur angewandten Menge an Oxydationsmittel. Daraus könnte folgen, daß in der Lösung des Oxydationsmittels zusätzlich ein oxydierender Stoff vorhanden ist. Man könnte hier ebenfalls an im verwandten Wasser gelöste Luft denken. Das Mehr an gefundenem Jod betrug bei $KBrO_3$ 6,9 mg, bei 1,0 n $KMnO_4$ 7,7 mg, bei 0,1 n $KMnO_4$ 2,0 mg, bei $K_2Cr_2O_7$ 3,1 mg, bei KJO_3 2,8 mg und nur bei J-KJ 0,05 mg. Das würde bei 1,0 n $KMnO_4$ etwa 53 ml luftgesättigtem Wasser entsprechen, bei 0,1 n $KMnO_4$ etwa 14 ml, Größenordnungen, die durchaus möglich sind. Dieser Erklärung steht aber das sehr genaue Ergebnis bei der Bestimmung der Jod-Jodkaliumlösung entgegen, bei deren Herstellung ebenfalls Wasser verwandt worden ist.

Es wurde sodann vermutet, daß in den Silberjodidniederschlag zusätzlich noch ein wenig Sauerstoff in Form der Silbersalze der Oxydationsmittel eingebaut würde. Es kann sich dabei aber nur um $AgJO_3$ handeln, eine Abscheidung von $AgBrO_3$ aus einer 0,066 n Kaliumjodidlösung ist nicht gut möglich, da das BrO_3^--Ion ein Oxydationspotential von + 0,68 V (gegen Wasserstoff) aufweist, während das Jod aus einer 0,066 n Jod-Ionenlösung ein Abscheidungspotential von + 0,63 V hat. Demnach müßte etwa abgeschiedenes $AgBrO_3$ das Jod-Ion oxydieren. $AgJO_3$ aber ist hierzu nicht imstande, da sein Oxydationspotential nur

+ 0,355 V beträgt. Da die anderen Oxydationsmittel weit höhere Oxydationspotentiale aufweisen, nämlich MnO_4^--Ion + 1,52 V und $Cr_2O_7^{2-}$-Ion + 1,36 V, so wäre eine Jodatbildung in der Lösung durchaus denkbar. Alle Versuche, die sehr geringen Mengen Jodat im Silberniederschlag nachzuweisen, verliefen jedoch ergebnislos.

In Zusammenhang mit den Versuchen zur Aufklärung der Fehler bei den Oxydationsmitteln wurde auch die Frage untersucht, ob die Bildung des Silberjodids an der Anode nur elektrochemisch erfolgt oder ob sie wenigstens zum Teil auch rein chemisch durch Einwirkung von Jod auf das Silber vonstatten geht. Man schaltete daher in den äußeren Stromkreis ein Silbercoulometer und wiederholte die Versuche mit einigen Oxydationsmitteln. Tab. 7 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 7

(Die Werte sind nicht auf Vakuum korrigiert)

Oxydationsmittel	$KMnO_4$ 1 n	$KBrO_3$ 1 n	KJO_3 0,2 n	Jod 0,1 n	$FeCl_3$
Analysenfehler %	+0,79	+0,71	+0,42	+0,02	—0,01
mg Ag als AgJ	621,2	598,3	491,5	299,9	656,8
mg Ag im Coulometer . .	565,3	534,2	455,4	284,7	592,3
Differenz %	—9,0	—10,7	—7,4	—5,1	—9,8

Es zeigt sich also, daß etwa 5—10% der Silberjodidmenge rein chemisch entstanden sind. Allerdings sind diese Versuche insofern nicht allgemein gültig, als das Coulometer einen erheblichen Widerstand in den äußeren Stromkreis bringt, so daß der Stromfluß auf maximal 30 Milliamp. Anfangsstromstärke absinkt. Dadurch wird der elektrochemische Vorgang gegenüber der chemischen Umsetzung stark benachteiligt. Daß die Angaben des Silbercoulometers auch bei den sehr geringen Stromdichten noch richtig waren, wurde durch Messungen mit Präzisionsinstrumenten nachgeprüft.

Wurde die leitende Verbindung zwischen den Kathoden und der Anode unterbrochen, so daß die elektrochemische Reaktion völlig ausgeschaltet wird, so konnten aus Jodlösungen mit 150—200 mg Jod je Einwaage immerhin noch etwa 97% des Jods rein chemisch als Silberjodid erhalten werden, allerdings erst nach sehr langer Zeit. Die Gegenwart von Platin ist hierbei übrigens nicht erforderlich.

Wird andererseits mit möglichst geringem äußerem Widerstand und hohen Anfangsstromdichten gearbeitet, so tritt die elektrochemische Silberjodidbildung so stark in den Vordergrund, daß die rein chemische fast vollständig gehemmt erscheint. In diesen Fällen tritt der von Kangro u. Wiebke beschriebene exponentielle Abfall der Stromstärke mit der Zeit ein.

Zusammenfassend muß gesagt werden, daß die Ursache der sehr konstanten Fehler bei der Bestimmung von Oxydationsmitteln noch nicht gefunden worden ist. Die Konstanz dieser Fehler bis auf $\pm$ 0,02% läßt aber hoffen, daß die Ursache gefunden und beseitigt werden wird. Vielleicht wird es bei der Bestimmung von Oxydationsmitteln günstiger sein, mit Abscheidungen von AgBr oder auch AgCl zu arbeiten, weil das Brom-Ion und besonders das Chlor-Ion wesentlich elektropositiver sind, als das Jod-Ion. Außerdem wird die Frage zu klären sein, wie groß der Überschuss an Eisen(II)-chlorid gegenüber dem Oxydationsmittel sein muß. Die Bearbeitung dieser und anderer Fragen muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Vereinfachtes Verfahren

Abschließend soll eine stark vereinfachte Ausführungsform des beschriebenen Verfahrens wiedergegeben werden, die es ermöglicht, in jedem Laboratorium relativ schnell und sehr genau Eisen zu bestimmen und sogar manche Trennungen von anderen Metallen auszuführen.

Die innere Elektrolyse, die der beschriebenen Methode zugrunde liegt, braucht nicht unbedingt mit Hilfe von zwei verschiedenen Elektroden ausgeführt zu werden, man kann auch mit einer einzigen Platinelektrode auskommen. Wird nämlich eine gewöhnliche Winkler-Netzelektrode aus Platin nur bis zur Hälfte ihrer Höhe galvanisch versilbert, so stellt sie in ihrem unteren Teil eine Silberelektrode, in ihrem oberen eine Platinelektrode dar. Taucht man eine solche Doppelelektrode in eine Lösung von Eisen(III)-chlorid, der Kaliumjodid zugesetzt ist, so findet die Reduktion des Eisen(III)-ions am Platinteil, die Abscheidung des Jods am Silberteil statt. Die Elektrode wird natürlich vorher und nachher gewogen. Diese Methode ist also bestechend einfach und läßt sich praktisch fast ohne alle sonst erforderlichen Manipulationen, wie Filtrieren, Auswaschen usw. durchführen. Lediglich für genügend schnelle Konvektion in der Lösung muß gesorgt werden, entweder durch häufiges Schütteln oder durch Rühren, wobei das Schütteln vorzuziehen ist, weil es im luftdicht geschlossenen Gefäß erfolgen kann. Im Einzelnen verfährt man zweckmäßig wie folgt:

Die Versilberung wird unter Verwendung von Reinsilberanoden aus einer Lösung vorgenommen, die im Liter 30 g Ag als AgCN, 70 g KCN, 8 g Natriumsulfit, krist., 5 g K_2CO_3, 2 g KSCN und 1,5 g Na_2SeO_3 enthält. Die Stromdichte beträgt 6 Milliamp/cm². Man scheidet etwa 10 g Ag ab.

Zur Ausführung der Versuche dient ein Standzylinder mit Schliffstopfen von etwa 300 ml Inhalt (Höhe etwa 170 mm, lichte Weite etwa 50 mm). In diesen Zylinder kommen 100 ml ausgekochten Wassers, 1,5 g Kaliumjodid und 1 ml konzentrierte Salzsäure; die über der Lösung stehende Luft wird durch Kohlendioxyd verdrängt. Danach gibt man mit einer Pipette aus einem genau gewogenen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen eine bestimmte Menge der zu analysierenden Lösung in die Elektrolytlösung. Die Pipette wird gut mit Wasser nachgespült, der Erlenmeyer-Kolben sofort nach der Entnahme geschlossen und genau zurückgewogen. Darauf

setzt man die gewogene Platinsilberelektrode in den Standzylinder und verschließt ihn mit dem Schliffstopfen, der mit Siliconfett geschmiert ist.

Den Standzylinder kann man entweder in eine Schüttelvorrichtung einspannen oder manuell in kürzeren Zeitabständen schütteln. Die Analyse ist beendet, wenn sich die Eisenlösung restlos entfärbt hat. Dann wird die Elektrode herausgenommen, gut abgespült und etwa 15 min lang bei 250° C getrocknet. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird die Elektrode gewogen. Vor einer Wiederverwendung wird die entstandene Silberjodidschicht in 10%iger Kaliumcyanidlösung abgelöst, die Elektrode kurz in die Ammoniumjodidlösung getaucht, gespült und bei 250° C getrocknet. Von Vorteil ist es auch, daß man die Netzelektrode mit dem Silberjodidniederschlag direkt in den auf 250° C erhitzten Trockenschrank bringen kann, da ein Abplatzen des Niederschlages nicht zu befürchten ist (vgl. Tab. 8).

Tabelle 8

Bestimmung von Eisen. In $49{,}5272_5$ g Eisen(III)-chloridlösung waren $1{,}3862_7$ g Eisen(III)-oxyd nach BRANDT enthalten

Nr.	Einwaage Lösung g	Gehalt Fe mg	Äquivalente Jod mg	Gefunden Jod mg	Fehler %	Bemerkungen
1.	$4{,}0949_0$	$80{,}16_6$	$182{,}1_6$	$181{,}9_1$	— 0,14	45 Minuten geschüttelt
2.	$6{,}0551_5$	$118{,}54_3$	$269{,}3_7$	$268{,}8_3$	— 0,20	
3.	$4{,}1739_0$	$81{,}71_2$	$185{,}6_8$	$185{,}3_6$	— 0,17	
				im Mittel	— 0,17	
4.	$5{,}9657_3$	$116{,}79_3$	$265{,}3_9$	$265{,}2_3$	— 0,06	80 Minuten geschüttelt
5.	$7{,}9708_2$	$156{,}04_5$	$354{,}5_9$	$354{,}3_0$	— 0,08	
				im Mittel	— 0,07	

Diese Analysen wurden alle von Hand geschüttelt. Maschinell würde sich die Zeit wahrscheinlich noch verkürzen lassen, bei gleichzeitig noch besserer Ausbeute. Die gesamte Analyse einschließlich der Wägeoperationen kann in etwa 2 Std ausgeführt werden, wobei zu bemerken ist, daß der Analytiker selbst sich die meiste Zeit über anderen Aufgaben widmen kann.

Da die Methode auf der Reduktion des Eisen(III)-Ions zu Eisen(II)-Ion beruht, also ohne jegliche Abscheidung erfolgt, lag es nahe zu versuchen, Eisen auch in Gegenwart solcher Fremd-Ionen zu bestimmen, die gar nicht oder unter den gegebenen Bedingungen nicht reduziert werden. Es wurden daher Versuche mit Zusätzen von Zink, Aluminium und Nickel angestellt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 9 (S. 182) enthalten.

Am günstigsten erwies sich danach die Bestimmung des Eisens in Gegenwart eines Überschußes an Zink. Die Analyse mit Aluminiumüberschuß ergeben bemerkenswerter Weise zu hohe Werte. Noch ungünstiger liegen die Analysen in Gegenwart von Nickel. In Gegenwart von Aluminium dauert die Bestimmung bedeutend länger (etwa Pufferwirkung?), die Eigenfärbung des Nickel-Ions erschwert die Feststellung des Endpunktes der Analyse.

Tabelle 9

Trennung des Eisens von anderen Metallen. Die Eisen(III)-chloridlösung enthielt in $49,9656_6$ g Lösung $1,3907_9$ g Eisen(III)-oxyd nach BRANDT

Nr.	Einwaage Lösung g	Gehalt Fe mg	Äquivalent Jod mg	Gefunden Jod mg	Fehler %	Fremd-Ionenzusatz auf gesamte Lösung g
1.	$3,8096_6$	$74,16_9$	$168,5_3$	$168,2_0$	— 0,20	1,5 g $ZnCl_2$
2.	$5,9114_5$	$115,08_8$	$261,5_2$	$261,1_0$	— 0,16	3,0 g $ZnCl_2$
3.	$7,0255_1$	$136,78_0$	$310,8_1$	$310,2_2$	— 0,19	5,0 g $ZnCl_2$
4.	$5,9072_7$	$115,00_6$	$261,3_3$	$262,1_4$	+ 0,31	10 g $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$
5.	$4,2603_8$	$82,94_5$	$188,4_3$	$188,9_9$	+ 0,27	10 g $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$
6.	$6,8448_2$	$133,26_1$	$302,8_1$	$303,5_1$	+ 0,23	20 g $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$
7.	$7,7606_0$	$151,09_3$	$343,3_3$	$341,9_3$	— 0,41	6 g $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$
8.	$3,9190_8$	$76,30_2$	$173,3_8$	$172,8_8$	— 0,29	4 g $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$
9.	$5,8809_0$	$114,49_6$	$260,1_7$	$259,1_9$	— 0,38	8 g $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$

Analysen in Gegenwart von Zink und Nickel oder Aluminium gleichzeitig ergaben hohe Fehlbeträge, über 2—4%! Hierbei wurde Wasserstoffentwicklung am Platinnetz beobachtet.

Die hier nur kurz erwähnten Trennungen sollen nur Hinweise auf Möglichkeiten geben, die zu sehr vereinfachten Bestimmungen führen könnten. Die Einzelheiten dieser Trennungen müßten allerdings noch eingehend ausgearbeitet werden.

Zusammenfassung

1. Es wird bewiesen, daß die von KANGRO u. WIEBKE vorgeschlagene Methode zur Präzisionsbestimmung von Eisen durch innere Elektrolyse bei Eisen(III)-halogeniden zwischen einer Platin- und einer Silberelektrode Werte ergibt, die auch absolut bis auf + 0,01 bis + 0,02% genau sind.

2. Der Beweis wird über 15 Analysen einer Jod-Kaliumjodid-Lösung und 9 Analysen von Elektrolyteisen geführt.

3. Die Bestimmung von Oxydationsmitteln nach dieser Methode ergibt einstweilen noch zu hohe Werte. Jedoch sind diese Fehler bis auf ± 0,02% reproduzierbar und konstant.

4. Eine starke Vereinfachung der Präzisionsmethode ermöglicht es, Eisen in einfachster Weise in jedem Laboratorium bis auf mindestens — 0,07% genau zu bestimmen. Diese Vereinfachung besteht darin, daß nur eine einzige Platindrahtnetz-Elektrode verwandt wird, die zur Hälfte galvanisch versilbert ist. Durch Schütteln dieser gewogenen Elektrode in einer Eisenhalogenidlösung, was in einem einfachen verschlossenen Standzylinder erfolgen kann, lassen sich die Eisenäquivalente genau bestimmen.

5. Die vereinfachte Methode eignet sich vielleicht auch zur Bestimmung von Eisen neben Zink, Aluminium oder Nickel. Die Einzelheiten solcher Trennungen müssen jedoch erst ausgearbeitet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und ganz besonders für die Bereitstellung der Präzisionswaage von Mettler.

Literatur

[1] Bock, R., u. M. Herrmann: Z. anorg. allg. Chem. **273**, 1 (1953). — [2] Erner, W.: Z. anorg allg. Chem. **248**, 32 (1941). — [3] Fischer, W. u. R. Bock: Vortrag auf der Nordwestdeutschen Chemiedozententagung, Braunschweig 1952. — [4] Kanoro, W. u. G. Wienke: Arch. Eisenhüttenwes. **25**, 327 (1954). — [5] Pfanhauser's Galvanotechnik Bd. I (1949) S. 947 und Bd. II (1949) S. 1492. — [6] Wienke, G.: Diss. Braunschweig 1954.

Prof. Dr. W. Kanoro, Braunschweig, Institut für Chemische Metallurgie an der Technischen Hochschule, Wolfenbütteler Straße 9

Istituti di Mercecologia delle Università di Catania e Messina

Mikrobestimmung des Bors in den Weinen der Aeolischen Inseln (Sizilien)

Von

Giacomo Bionda und Ettore Bruno

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 29. Oktober 1956)

Die Bestimmung des natürlichen Bors und des Hilfsbors hat seit langer Zeit und bis heutzutage die Aufmerksamkeit zahlreicher Gelehrter auf sich gelenkt, welche sich bemüht haben, das Bor mit der größtmöglichen Genauigkeit zu bestimmen. Die Ergebnisse der Untersuchungen stimmen vielfach ziemlich gut überein.

Einer von uns, G. Bionda[1], hat nach Überprüfung der Ergebnisse anderer Verf. nach einer von ihm vorgeschlagenen Methode zahlreiche Weine der italienischen Provinzen Piemont und Venetien analysiert und die Ergebnisse in drei Abhandlungen mitgeteilt.

Das verwendete Verfahren gründet sich auf die Farbreaktion von Bor mit Acetylchinalizarin in konz. Schwefelsäure, die schon von A. Krüger[5] für ähnliche Zwecke verwendet worden ist. Das Verfahren stellt eine beträchtliche Verbesserung der Mikrobestimmung des Bors in Weinen dar.

In der letzten Zeit hat G. Bionda[2] das Verfahren, das noch genauer festgelegt wurde, mit befriedigenden Ergebnissen zur Analyse von etwa vierzig Weinen der Provinz Pavia (Italien) benutzt.

Im folgenden berichten wir über Anwendungen der vervollkommneten Methode zur Bestimmung des Borgehaltes von echten Weinen der Aeolischen Inseln (Sizilien). Für diese Weine erwarteten wir in Anbetracht der geologischen Bildung der Inseln hohe Borwerte. Die Versuche bestätigten die Erwartungen, indem gegenüber anderen italienischen Weinen drei- bis vierfache Borgehalte festgestellt wurden.

In der Literatur findet man bisher nur sehr dürftige Angaben über den Borgehalt der Weine der Aeolischen Inseln, wie sich beim Nachschlagen der Werke von J. Koenig[4] und anderen Verf. oder der Abhandlung von M. Vitagliano[8] ergibt.

Versuchteil

Wir beschreiben anschließend kurz das von uns verwendete Verfahren. Wegen der Einzelheiten des Verfahrens sei auf die unter [2] angeführte Abhandlung hingewiesen.

Analysenverfahren

Apparat. Zur Messung der Farbintensitäten diente das photoelektrische Colorimeter Lange VI mit dem roten Filter RG 2 und den Spezialreagensgläsern KPG von 10 ml mit einem Durchmesser von 20 mm. Die Messungen wurden nach der Ausschlagsmethode ausgeführt.

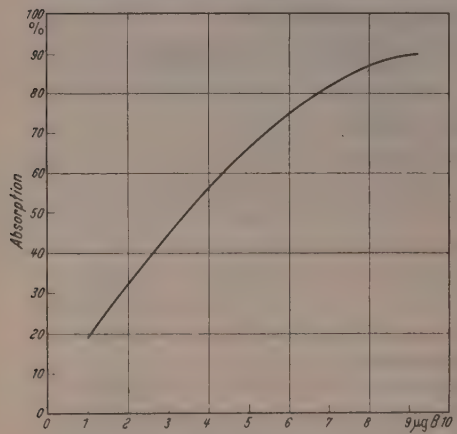


Abb. 1. Eichkurve zur Borbestimmung in Weinen

Reagens. Man löst 20 mg Chinalizarin in 750 ml konz. Schwefelsäure und fügt 250 ml Eisessig hinzu.

Herstellung der Eichkurve. In 10 Reagensröhren KPG, die in stufenweiser Steigerung 0—9 µg Bor enthielten, gaben wir je 1 ml einer gesättigten Lösung von Calciumhydroxyd, verdampften zur Trockne in einem Trockenschrank während 3 Std bei 125°C. Anschließend kamen in jedes Reagensrohr 0,5 ml konz. Schwefelsäure und 0,12 ml Perhydrol (30 Gew.-%iges Wasserstoffperoxyd) und das Ganze wurde $^3/_4$ Std lang im Trockenschrank auf 90°C erhitzt. Schließlich versetzte man mit je 10 ml Reagens, verschloß die Röhren mit Plastikpfropfen, schüttelte und machte nach Erreichen der maximalen Farbintensitäten (nach etwa 2 Std) die Ablesungen im Colorimeter. Als Vergleichslösung diente die borfreie Lösung der Reagentien.

Die Form der Eichkurve ist aus Abb. 1 zu entnehmen.

Borbestimmung im Wein. 0,5 ml oder 0,25 ml Wein (im Falle der Weine von den Aeolischen Inseln fast immer nur 0,25 ml wegen des sehr hohen Borgehalts)

wurden mit 1 ml gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung versetzt und wie bei Aufstellung der Eichkurve weiterbehandelt. Als Vergleichslösung diente wieder die obige borfreie Lösung der Reagentien. Aus den prozentischen Absorptionen ergeben sich an Hand der Eichkurven die Mikrogramme Bor, die unter Berücksichtigung der angewandten Probenmenge in Milligramme Borsäure je Liter Wein umgerechnet werden.

Analysenergebnisse

Für die untersuchten 15 echten Rotweine der Aeolischen Inseln erhielten wir die in Tab. 1 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 1

Nr.	Ortschaft	mg Borsäure je Liter Wein	Bemerkungen
1	Vulkano Insel (Hafen)	37,6	Der Gehalt ist niedrig, da der Boden sozusagen „riporto" ist.
2	Vulkano „ „	32,9	Wie oben
3	Vulkano „	75,1	
4	Stromboli „	71,9	Am Ende des Viertels S. Bartolo
5	Stromboli „	107,3	
6	Stromboli „	111,9	
7	Stromboli „	96,5	
8	Stromboli „	37,6	Verschiedene Grundstücke im Viertel S. Bartolo
9	Stromboli „	82,2	
10	Stromboli „	91,3	
11	Stromboli „	76,9	Am Ende des Viertels S. Bartolo
12	Stromboli „	102,3	
13	Stromboli „	90,1	
14	Lipari „	49,9	
15	Lipari „	82,2	

Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, enthalten die Weine beträchtliche Mengen Borsäure, was auf die vulkanische Natur der Inseln zurückzuführen ist. Übrigens wurden in anderen Ländern ähnliche Borsäurewerte gefunden, so von C. Sumuleanu und G. Ghimicescu[7] in den rumänischen Weinen (bis 94 mg/l), und von C. A. Grau und R. E. Gomez[3] in den argentinischen Weinen (bis 110 mg/l).

Es sei daran erinnert, daß viele andere italienische Weine der nicht auf vulkanischem Boden liegenden Ortschaften einen mittleren Gehalt von etwa 30 mg/l Borsäure haben. Dieser Gehalt entspricht ziemlich gut den Analysenbefunden anderer Verf., u. a. von F. Schaffer[6].

Zusammenfassung

Nach kurzer Beschreibung einer neu vorgeschlagenen Mikromethode der Borsäurebestimmung werden die mit dieser Methode erhaltenen Analysenergebnisse von einigen echten Weinen der Aeolischen Inseln

(Sizilien) mitgeteilt. Die gefundenen Werte bestätigen die Voraussicht und bekräftigen die Zuverlässigkeit der vorgeschlagenen Methode.

Die zur Untersuchung gelangten 15 Weinmuster hat uns liebenswürdigerweise Herr Prof. G. Labruto von der Universität Messina zur Verfügung gestellt. Wir sagen hierfür unseren besten Dank.

Literatur

[1] Bionda, G.: Ann. Accad. Agric. Torino **95**, 73 (1952/53); **96**, 45 (1953/54); **97,1** (1954/55). — [2] Bionda, G.: Ann. Falsificat. Fraudes (im Druck). — [3] Grau, C. A., and R. E. Gomez: Chem. Abstr. **34**, 5594 (1940); **35**, 6731 (1941). — [4] König J.: Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel. Berlin: Springer 1903—1919. — [5] Kruger, A.: J. South African. chem. Inst. **4**, 109 (1951); vgl. diese Z. **141**, 209 (1954). — [6] Schaffer, F.: Schweiz. Wschr. Chem. Pharmac. **1902**, Nr. 41; vgl. diese Z. **42**, 131 (1903). — [7] Sumuleanu, C., und G. Ghimicescu: Bul. Soc. Chim. Romania **15**, 91 (1933). Ann. sci. Univ. Jassy **21**, 361 (1935). — [8] Vitagliano, M.: Ann. Fac. Agrar. (Portici, Univ. Napoli), III. Serie, **18**, 18 (1949/50).

Prof. Giacomo Bionda, Messina, Via Nina da Messina 32 (Italien)

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana (Jugoslawien)

4-substituierte Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen

IV. Mitteilung

4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid*

Von

M. Perpar und M. Tišler

(Eingegangen am 2. November 1956)

Als Fortsetzung unserer Untersuchungen[7,8,9], das geeignetste Reagens zur Charakterisierung von Carbonylverbindungen in der Reihe 4-substituierter Thiosemicarbazide zu finden, haben wir weitere Versuche durchgeführt und gefunden, daß auch 4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid gut brauchbar ist. Unter den in der üblichen Praxis viel gebrauchten Reagentien für die Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen[2,4,5,11] hat fast jedes gewisse Nachteile. Beim Hydroxylamin sind die Oxime einiger Carbonylverbindungen mit niedrigem Molekulargewicht manchmal schwer isolierbar, sind flüssig oder besitzen sehr niedrige Schmelzpunkte. In der Reihe der substituierten Hydrazine gibt Phenylhydrazin mit einigen aliphatischen Carbonylverbindungen niedrig schmelzende Derivate, aber auch die Schmelzpunkte der Phenylhydrazone werden

* Teilweiser Auszug des Referates für den XV. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie (Analytische Chemie) in Lissabon, September 1956.

nach einiger Zeit unscharf. Besser sind die substituierten Phenylhydrazine, z. B. p-Nitrophenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin, jedoch haben einige Derivate dieser Verbindungen zu nahe beieinander liegende Schmelzpunkte, so daß die Identifizierung erschwert ist. Das gilt besonders für einige aliphatische Aldehyde. Weiter bestehen bezüglich der Schmelzpunkte mancher Verbindungen Meinungsverschiedenheiten, was hauptsächlich der unvollkommenen Entfernung des unverbrauchten Reagenses zuzuschreiben sein dürfte. Es scheint, daß manche andere substituierte Hydrazine wenig Interesse hervorgerufen haben, da ihre Derivate zu hohe Schmelzpunkte haben oder unstabil sind.

Für wasserlösliche Aldehyde und Ketone werden Semicarbazid und seine substituierten Derivate viel verwendet. Der einzige Nachteil dieser Reagentien ist, daß die Derivate von einigen aliphatischen Aldehyden zu nahe beieinander liegende Schmelzpunkte besitzen. Mit Säurehydraziden liefern die Carbonylverbindungen Derivate, die nicht gut kristallisieren, und mit einigen Säurehydraziden werden Seitenreaktionen beobachtet[6]. Von anderen Klassen der Reagentien sind die Semioxamazide sowie auch Indan-1,3-dion weniger im Gebrauch.

Eine neue Klasse von Reagentien leitet sich vom Thiosemicarbazid ab, das jedoch selbst nicht viel verwendet wird. Wir haben die Anwendbarkeit der 4-substituierten Thiosemicarbazide als Reagentien zur Charakterisierung von Carbonylverbindungen geprüft, da wir vermuteten, daß die Einführung eines aromatischen Restes in das Molekül von Thiosemicarbazid zu Reagentien mit allen erwünschten Eigenschaften führen würde, besonders sollten die Schmelzpunkte der Derivate bei homologen Reihen nicht zu nahe beieinander liegen.

Von den bereits beschriebenen 4-substituierten Thiosemicarbaziden hat sich am besten das 4-p-Bromphenylthiosemicarbazid[9] bewährt. Wir haben noch die Verwendbarkeit folgender Substanzen geprüft: 4-α-Naphthyl-, 4-m-Nitrophenyl- und 4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid. Die ersten zwei Substanzen sind zwar gut zur Charakterisierung von Carbonylverbindungen geeignet, jedoch besitzen die Derivate von Aldehyden in der aliphatischen Reihe in einigen Fällen zu nahe beieinander liegende Schmelzpunkte. Am besten bewährt sich das 4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid, bei dem nur im Falle des n-Nonylaldehyds und n-Decylaldehyds Derivate mit nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten vorkommen. Ein Mischschmelzpunkt dieser beiden Derivate zeigt eine Depression von ungefähr 10° C.

Herstellung des Reagenses[10]. Man löst 13 g p-Chlorphenylisothiocyanat[3] in 80 ml auf ungefähr 50° C erwärmtem 96%igem Äthylalkohol, gibt eine 80%ige Lösung von Hydrazinhydrat in kleinem Überschuß (4,5 g) auf einmal unter Rühren zu und kühlt sofort gut. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und aus Äthylalkohol umkristallisiert. 4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid schmilzt bei 187—188° C

unter Zersetzung (BUSCH u. ULMER[1] fanden für das nach einer anderen Methode bereitete Reagens den Schmelzpunkt 180° C).

Die Umsetzung von 4-p-Chlorphenylthiosemicarbazid mit Carbonylverbindungen erfolgt auf dieselbe Weise, wie sie schon beim 4-p-Bromphenylthiosemicarbazid beschrieben wurde[9].

In Tab. 1 sind die Zusammensetzungen und die Schmelzpunkte der 4-p-Chlorphenylthiosemicarbazone zusammengestellt. Alle Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des KOFLERschen Heizmikroskops bestimmt.

Fast alle Derivate schmelzen unter Zersetzung und deswegen erfolgt das Schmelzen bei einigen Derivaten im Intervall von einigen Graden. Es sind genügend große Differenzen in den Schmelzpunkten isomerer

Tabelle 1

Verwendeter Aldehyd, verwendetes Keton	Schmelzp. (° C) des 4-p-Chlorphenyl-thiosemicarbazons	Bruttoformel	Stickstoffgehalt Gef. %	Ber. %
Acetaldehyd	140	$C_9H_{10}N_3SCl$	18,59	18,45
Propionaldehyd	136	$C_{10}H_{12}N_3SCl$	17,46	17,38
Butyraldehyd	125	$C_{11}H_{14}N_3SCl$	16,60	16,43
Crotonaldehyd	193—194	$C_{11}H_{12}N_3SCl$	16,51	16,56
n-Hexylaldehyd	88	$C_{13}H_{18}N_3SCl$	14,96	14,81
n-Heptylaldehyd	81	$C_{14}H_{20}N_3SCl$	14,29	14,11
n-Ocyltaldehyd	112,5	$C_{15}H_{22}N_3SCl$	13,53	13,47
n-Nonylaldehyd	107	$C_{16}H_{24}N_3SCl$	13,04	12,90
n-Decylaldehyd	106,5	$C_{17}H_{26}N_3SCl$	12,18	12,36
n-Undecylaldehyd	85	$C_{18}H_{28}N_3SCl$	11,77	11,87
n-Dodecylaldehyd	100	$C_{19}H_{30}N_3SCl$	11,38	11,42
Benzaldehyd	200—201	$C_{14}H_{12}N_3SCl$	14,42	14,50
Anisaldehyd	192—193	$C_{15}H_{14}ON_3SCl$	13,14	13,14
Zimtaldehyd	192	$C_{16}H_{14}N_3SCl$	13,26	13,31
Salicylaldehyd	203	$C_{14}H_{12}ON_3SCl$	13,91	13,74
m-Oxybenzaldehyd	213—214	$C_{14}H_{12}ON_3SCl$	13,87	13,74
p-Oxybenzaldehyd	207	$C_{14}H_{12}ON_3SCl$	13,90	13,74
p-Dimethylaminobenzaldehyd	177—179	$C_{16}H_{17}N_4SCl$	16,99	16,83
o-Chlorbenzaldehyd	200—202	$C_{14}H_{11}N_3SCl_2$	12,79	12,96
m-Chlorbenzaldehyd	205—206	$C_{14}H_{11}N_3SCl_2$	12,95	12,96
p-Chlorbenzaldehyd	190—191	$C_{14}H_{11}N_3SCl_2$	12,90	12,96
p-Brombenzaldehyd	199	$C_{14}H_{11}N_3SClBr$	11,22	11,40
o-Nitrobenzaldehyd	210—211	$C_{14}H_{11}O_2N_4SCl$	16,52	16,74
m-Nitrobenzaldehyd	216	$C_{14}H_{11}O_2N_4SCl$	16,68	16,74
p-Nitrobenzaldehyd	226—227	$C_{14}H_{11}O_2N_4SCl$	16,67	16,74
2-Oxy-1-naphthaldehyd	216—217	$C_{18}H_{14}ON_3SCl$	11,87	11,81
1-Oxy-4-naphthaldehyd	206—207	$C_{18}H_{14}ON_3SCl$	11,92	11,81
Furfurol	166	$C_{12}H_{10}ON_3SCl$	15,21	15,02
Aceton	109	$C_{10}H_{12}N_3SCl$	17,19	17,38
Methylhexylketon	113	$C_{15}H_{22}N_3SCl$	13,42	13,47
Cyclopentanon	149	$C_{12}H_{14}N_3SCl$	15,61	15,69
Cyclohexanon	153,5	$C_{13}H_{16}N_3SCl$	14,98	14,91

Verbindungen vorhanden, so daß man z. B. sehr gut die isomeren Oxybenzaldehyde, Chlorbenzaldehyde, Nitrobenzaldehyde und Oxynaphthaldehyde unterscheiden kann. Bei den aliphatischen Aldehyden fällt der Schmelzpunkt vom Acetaldehyd bis zum n-Heptylaldehyd, ist höher für n-Octylaldehyd und fällt dann wieder bis zum n-Undecylaldehyd. Ähnliche Verhältnisse wurden bereits bei den Derivaten des 4-p-Bromphenylthiosemicarbazids[9] sowie im Falle der Semicarbazone und 2,4-Dinitrophenylhydrazone[2,5] beobachtet.

Literatur

[1] Busch, M., u. T. Ulmer: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1710 (1902). — [2] Cheronis, N. D., and J. B. Entrikin: Semimicro Qualitative Organic Analysis, S. 394. New York: Th. Y. Crowell Co. 1947. — [3] Dyson, G. M.: Organic Syntheses, Col. Vol. I, S. 165 (1941). — [4] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. 2: Analytische Methoden, S. 445. Stuttgart: G. Thieme 1953. — [5] Organic Reagents for Organic Analysis. S. 15, 163, Hopkin & Williams Ltd., 1950. — [6] Sattler, L., and F. W. Zerban: J. Amer. chem. Soc. **70**, 873 (1948). — [7] Tišler, M.: diese Z. **149**, 164 (1956). — [8] Tišler, M.: diese Z. **150**, 345 (1956). — [9] Tišler, M.: diese Z. **151**, 187 (1956). — [10] Tišler, M.: Croat. chim. Acta, **1956** (im Druck). — [11] Wild, F.: Characterisation of Organic Compounds, S. 107. Cambridge: University Press 1948.

Dr.-Ing. M. Tišler, Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, Murnikova 3 (Jugoslawien)

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz (Vorstand: Prof. Dr. A. Musil)

Die Fällung von Vanadium mit Phenarsazinsäure

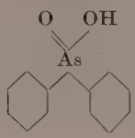
Von
R. Pietsch

(Eingegangen am 17. November 1956)

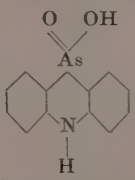
Bereits bei der qualitativen Untersuchung der Diphenylarsinsäure[2] hat sich gezeigt, daß diese die Eigenschaft besitzt, mit Vanadat-Ionen in saurem Medium einen Niederschlag zu geben, der mit zunehmender Acidität bzw. abnehmendem p_H-Wert immer stärker wird. Die gleiche Eigenschaft findet sich auch bei der Phenarsazinsäure, bei der ebenso wie bei Diphenylarsinsäure der anorganische Bestandteil des Moleküles zweimal durch einen organischen Rest substituiert ist. Bei der Diphenylarsinsäure sind diese beiden organischen Reste vollkommen getrennt, während sie bei der Phenarsazinsäure ihrerseits noch durch eine Stickstoffbrücke verbunden sind (s. S. 190).

Die zu den Versuchen notwendige Phenarsazinsäure wurde nach dem Verfahren von Wieland u. Rheinheimer[3] hergestellt. Das nach diesem

Verfahren gewonnene Produkt stellt streng genommen das Acetat der Phenarsazinsäure dar und zeigt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.



Diphenylarsinsäure



Phenarsazinsäure

Beim Ansäuern einer neutralen Lösung von 15,0 mg Vanadin in Form von Vanadat und 170 mg Phenarsazinsäureacetat mit Salzsäure, scheidet sich von p_H 5 an ein gelbbrauner flockiger und sehr voluminöser Niederschlag ab. Seine Menge wird bis zum p_H-Wert 3 größer. Bei hoher Konzentration an Salzsäure (über 50 Vol-% konzentrierte Salzsäure) wird der Niederschlag grün.

Nach übereinstimmenden qualitativen und quantitativen Versuchen ist die Fällung bei p_H 2 am besten durchführbar. Bei diesem p_H-Wert gelingt es, in 10 ml Volumen in Gegenwart von 17 mg Phenarsazinsäureacetat noch 0,03 mg Vanadin, die in Form von Vanadat vorliegen, einwandfrei als Trübung nachzuweisen. Aus Lösungen, die eine größere Acidität aufweisen als p_H 2 ist das Vanadat-Ion ebensowenig quantitativ zu fällen, wie aus weniger sauren Lösungen. Kochen der Fällungslösung vervollständigt in allen Fällen die Abscheidung des Niederschlages.

Außer vom p_H-Wert hängt die quantitative Ausfällung auch von der Menge des zur Fällung verwendeten Phenarsazinsäureacetates ab. Es ist ein etwa dreifach molarer Überschuß an Phenarsazinsäure gegenüber dem zu fällenden Vanadat-Ion erforderlich, um eine quantitative Abscheidung zu erzielen. Für die Fällung von 100 mg Vanadin in Form von Vanadat sind also etwa 1,5 g Phenarsazinsäureacetat notwendig.

Es sei darauf hingewiesen, daß der in Lösung verbliebene Vanadatrest in den Filtraten der Niederschläge durchaus nicht einfach zu erfassen ist. Zur quantitativen Bestimmung muß man das ganze Filtrat eindampfen und die organische Substanz restlos zerstören. Auch qualitativ kann meist nur nach einer solchen Operation im Filtrat noch Vanadat nachgewiesen werden. In den mit 3 oder mehrfachem Reagensüberschuß versetzten Lösungen war im Filtrat der Niederschläge auch nach Zerstören der organischen Substanz kein Vanadin mehr nachweisbar.

Wegen des notwendigen Überschusses an Phenarsazinsäure und wegen der voluminösen Beschaffenheit des Vanadiumniederschlages kann jeweils nur eine beschränkte Menge Vanadat zur Bestimmung kommen. Die Grenze liegt bei etwa 50—60 mg Vanadium, die 500—1000 mg Phenarsazinsäureacetat zur Fällung benötigen. Größere Niederschlagsmengen

sind schwer weiter zu verarbeiten. Das Fällungsvolumen beträgt zweckmäßig etwa 200 ml.

Versuche über die Filtrierbarkeit haben ergeben, daß sich der voluminöse hellbraune Niederschlag auf Schwarz-, Weiß- und Blaubandfilter, sowie auf Glasfiltertiegel 1 G 4 und den Porzellanfiltertiegeln A_1 und A_2 klar filtrieren läßt. Dies gilt sowohl für heiße als auch für erkaltete Fällungslösungen bzw. Niederschläge.

Bei der Suche nach der günstigsten Waschflüssigkeit ergab sich, daß der abfiltrierte Niederschlag verlustlos außer mit kaltem und heißem neutralem Wasser auch mit verdünnter Essigsäure und sogar mit kalter 0,1 n Salzsäure (p_H 1) gewaschen werden kann. Im Filtrat ist kein Vanadin nachzuweisen. Bedenkt man, daß eine quantitative Fällung bei einem p_H-Wert unter 2 nicht zu erzielen ist, so ergibt sich, daß der einmal gefällte Niederschlag rasch altert.

Bestimmung des im Niederschlag enthaltenen Vanadiums

Der aus wäßriger Lösung gefällte Vanadiumniederschlag hat keine konstante Zusammensetzung. Er ist vielmehr stets durch größere oder kleinere Mengen der in Wasser schwer löslichen Phenarsazinsäure verunreinigt, die auch beim Waschen des Niederschlages nicht in Lösung geht. Der getrocknete Niederschlag bildet demnach keine brauchbare Wägungsform für die Vanadinbestimmung.

Ein Verglühen und Auswiegen des zurückbleibenden Vanadinoxydes kommt deshalb nicht in Frage, weil sich mehr oder weniger große Mengen Vanadin beim Verglühen in Gegenwart von arsenhaltiger organischer Substanz verflüchtigen. Versuche, dies durch Zusätze zu verhindern, schlugen fehl.

Somit bleiben nur die titrimetrischen Bestimmungsmethoden, um in den anfallenden Niederschlägen das Vanadin zu erfassen. Das bekannte manganometrische Verfahren der Vanadiumbestimmung nach vorhergehender Reduktion mit schwefliger Säure zur Vanadylstufe ist in Gegenwart großer Mengen organischer Substanz und der nach der Zerstörung von Phenarsazinsäure vorhandenen Arsensäure nicht möglich.

Hingegen hat sich die Methode nach R. Lang u. F. Kurtz[1] als sehr brauchbar erwiesen. Man muß nur die in den Niederschlägen vorhandenen großen Mengen Phenarsazinsäure vor der Titration weitgehend abscheiden. Dies gelingt, indem man die Niederschläge in Lauge löst, das Vanadat mit Oxalat reduziert und die Lösung dann schwach ansäuert. Geringe Reste von Phenarsazinsäure, die sich auf diese Weise nicht entfernen lassen, werden bei der Rückoxydation des Vanadylsalzes mit Kaliumpermanganat zerstört. Das Verfahren von Lang u. Kurtz beruht auf der Titration von Vanadium(V) mit Eisen(II)-salzlösung in Gegenwart von Diphenylamin als Indicator.

Zu 200 ml neutraler oder alkalischer Lösung von höchstens 50 mg Vanadium in Form von Vanadat gibt man eine alkalische klare Lösung von 500 mg Phenarsazinsäureacetat. Der auf diese Weise bei kleineren Vanadinmengen vorliegende größere Überschuß an Phenarsazinsäure stört nicht. Hierauf erhitzt man die Lösung zum Sieden und gibt unter gutem Rühren tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu, bis p_H 2 erreicht ist. Die Einstellung dieses p_H-Wertes kann am besten mit Merck-Universalindicatorpapier erfolgen, dessen Genauigkeit für diese Zwecke vollkommen hinreicht. Hierauf hält man die Flüssigkeit mit der entstandenen Fällung 20 min im Sieden, nimmt sodann vom Feuer, läßt den Niederschlag absitzen, filtriert noch heiß auf Weißbandfilter und wäscht mit heißem Wasser.

Hierauf wird der Niederschlag mit Hilfe von etwa 0,5 n Natronlauge vom Filter gelöst; das Filter wird gut ausgewaschen. Das Volumen der Lösung soll nicht größer sein als 50 ml, weshalb man gegebenenfalls etwas einengt. Nun setzt man 20 ml einer 3%igen wäßerigen Oxalsäurelösung zu, die nicht hinreichen soll, um die Analysenlösung anzusäuern. Sollte trotzdem der bekannte hellbraune Niederschlag bereits wieder ausgefallen sein, setzt man noch etwas Natronlauge zu, bis sich der Niederschlag gerade wieder löst. Sodann erhitzt man zum Sieden und läßt vorsichtig solange verdünnte Schwefelsäure zutropfen, bis gerade ein weißer Niederschlag zu fallen beginnt, der aus reiner Phenarsazinsäure besteht. Man kocht einige Minuten und säuert während dieser Zeit weiter langsam an, bis die blaue Farbe des entstandenen Vanadyl-Ions nicht mehr stärker wird. Dann kühlt man rasch ab, filtriert von der ausgefallenen Phenarsazinsäure und wäscht diese mit etwas schwefel- und oxalsäurehaltigem Wasser aus. Die am Filter zurückgebliebene Phenarsazinsäure muß rein weiß sein. Sie kann nach dem Trocknen ohne weiteres wieder verwendet werden.

Das Filtrat wird, gegebenenfalls nach Einkochen auf 150—200 ml, mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf 70° C erwärmt, worauf man so lange rasch 5%ige Kaliumpermanganatlösung zufügt, bis die rote Permanganatfarbe etwas bestehen bleibt. Nach raschem Abkühlen in fließendem Wasser gibt man solange 1,0—0,5%ige Natriumnitritlösung zu, bis die Lösung klar geworden ist, versetzt dann sofort mit etwa 3—5 g festem Harnstoff und läßt 15 min stehen. Nach dieser Zeit fügt man 5 ml konzentrierte Phosphorsäure und 3 Tropfen 1%iger Diphenylaminlösung in konz. Phosphorsäure zu und titriert mit 0,1 m Eisen(II)-sulfatlösung bis zum Umschlag von Blau nach Grün.

Die Einstellung der Eisen(II)-sulfatlösung erfolgt auf Lösungen von Natriumvanadat, deren Gehalt anderweitig bestimmt wurde. Man nimmt von diesen Standardlösungen eine genau bekannte Menge, verdünnt auf 100 ml Volumen, setzt 10 ml konzentrierte Schwefelsäure sowie 20 ml einer 3%igen Oxalsäurelösung zu, erhitzt auf 70° C, wobei man die Temperatur mit einem Thermometer kontrolliert, setzt 5%ige Kaliumpermanganatlösung zu, bis die rote Farbe bestehen bleibt und verfährt weiter wie oben angegeben.

Kürzer kann man verfahren, wenn man einfach zu der Vanadatlösung mit bekanntem Gehalt an Vanadin nach Verdünnen auf 100 ml Volumen 10 ml konzentrierte Schwefelsäure und 5 ml konzentrierte Phosphorsäure zusetzt und nach Beifügen von Indicator titriert. Unter Verwendung ganz reiner Chemikalien liefern beide Wege das gleiche Ergebnis. Ist dies bei einem vorgenommenen Vergleich nicht der Fall, so muß nach der längeren Methode verfahren werden.

Nach der oben gegebenen Vorschrift wurden u. a. die folgenden Ergebnisse erhalten:

	gegeben	gefunden	mg
1	56,3	55,9	— 0,4
2	56,3	55,8	— 0,5
3	50,6	50,8	+ 0,2
4	42,2	42,2	± 0,0
5	33,8	33,7	— 0,1
6	28,1	28,0	— 0,1
7	19,8	19,7	— 0,1
8	14,7	14,6	— 0,1

Trennungsmöglichkeiten

Nach der Arbeitsvorschrift S. 192 kann Vanadium auch neben einigen begleitenden Metallen bestimmt und von diesen getrennt werden. In Tab. 2 sind Analysenergebnisse von Lösungen zusammengefaßt, die neben Vanadat Ni, Mg, Zn oder Chromat enthielten.

Tabelle 2

Vers.-Nr.	V vorgelegt mg	Begleitmetall	Begleitmetall mg	V gefunden mg
1	25,0	Ni	25	24,9
2	25,0	Ni	25	25,1
3	25,0	Ni	125	24,8
4	25,0	Mg	25	25,1
5	25,0	Mg	125	24,8
6	25,0	Zn	25	25,2
7	25,0	Zn	125	24,8
8	28,1	Cr	26	28,1
9	28,1	Cr	26	28,3
10	28,1	Cr	52	28,1
11	28,1	Cr	104	28,3
12	28,1	Cr	104	28,0
13	14,1	Cr	104	13,9

Man erkennt, daß die genannten Metalle die V-Bestimmung nicht beeinträchtigen. Im Filtrat des Vanadiumniederschlages können die Metalle ohne weiteres komplexometrisch bestimmt werden, wie auch eine jodometrische Titration im Falle des Chromat-Ions durchführbar ist.

Eine Abtrennung von Mangan ist nicht möglich, da ein Teil davon bereits mit dem Vanadin zusammen ausfällt.

Phosphat verhindert die Fällung des Vanadins fast vollkommen, auch wenn keine sehr großen Mengen davon vorliegen. Selbst wenn nur ein Zehntel der vorliegenden Vanadinmenge an Phosphat-Ion vorhanden ist, treten bei der Vanadinbestimmung große Unterwerte auf.

Ebenso geben Wolframat und Molybdat Unterwerte an Vanadin, wenn auch nicht in so großem Ausmaß wie das Phosphat.

Zusammenfassung

Es wird über die Möglichkeit einer Bestimmung des Vanadat-Ions mit Phenarsazinsäure berichtet. Vanadat fällt mit dem Reagens in saurem Medium bei p_H 2 als hellbrauner flockiger Niederschlag quantitativ aus, wenn ein mehr als dreifacher molarer Überschuß an Phenarsazinsäure angewendet wird. Die Bestimmung des Vanadiums im gebildeten Niederschlag erfolgt maßanalytisch. Über einige Trennungsmöglichkeiten wird berichtet.

Literatur

[1] Lang, R., u. F. Kurtz: diese Z. **86**, 288 (1931). — [2] Pietsch, R.: Mikrochim. Acta (im Druck). — [3] Wieland, H., u. W. Rheinheimer: Liebigs Ann. Chem. **423**, 1 (1921).

Dr. Reinhold Pietsch, Graz-Gösting, Ruinenweg 8, Österreich

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Hochfrequenztitrationen. *Die RC-Titration.* R. Huber und K. Cruse[1] haben die Grundlagen zu einem neuen Titrierverfahren angegeben, mit dem Leitfähigkeitsmessungen bei hohen Frequenzen ohne Kontakt der Elektroden mit dem Meßgut über praktisch unbegrenzte Leitfähigkeitsbereiche möglich sind. Im Prinzip handelt es sich um die Verwendung von in der Hochfrequenztitration üblichen Meßzellen, die in einem Zweig einer Wien-Brücke in einem RC-Generator liegen. Die Frequenz des RC-Generators ist dann eine Funktion der Leitfähigkeit der Meßprobe. Es wird auf Gesichtspunkte hingewiesen, die für den Gerätebau und für die praktische Messung nach diesem als „RC-Titration" bezeichneten Verfahren von Bedeutung sind. K. Cruse

Das Q-metrische analytische Verfahren kann nach Ju. Ju. Samitov[2] angewandt werden, wenn im Verlauf der Titration die Leitfähigkeit am Anfang oder Endpunkt der Titration und im Äquivalenzpunkt Unterschiede aufweist. In den meisten Fällen wird das Titrationsgefaß mit der Prüflösung in ein hochfrequentes Feld der Kapazität oder einer Selbstinduktionsspirale eingesetzt. Die Q-metrische Aufstellung besteht aus einem hochfrequenten Generator sinusoidaler Spannung (Verf. verwendete einen Triodengenerator nach dem Dreipunktschema von Esau, Frequenz 35 MHz), eine C- oder L-Zelle sowie ein Kompensationssystem mit Galvanometer. Es werden einige Ergebnisse der Theorie dieses analytischen Verfahrens gegeben und 3 neue Typen elektrischer Zellen mit konstantem Füllungskoeffizienten vorgeschlagen, die das Einhalten einer konstanten Temperatur sowie reproduzierbare Ergebnisse bei verschiedenen konduktometrischen Messungen unter hohen Frequenzen gewährleisten. Es werden die charakteristischen Titrationskurven (Galvanometerausschlage-Konzentration) für verschiedene Zellen wiedergegeben und am Beispiel einwertiger Elektrolyte die Konzentrations- und Temperatur-

[1] Angew. Chem. **68**, 178—181 (1956). Bergakademie Clausthal.

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 149—158 (1956) [Russisch]. Uljanov-Lenin-Univ. Kasan.

abhängigkeit der hochfrequenten totalen Leitfähigkeit untersucht, wobei eine halbempirische Formel gefunden wurde, die das Auffinden der Maxima und damit die Form der Kurven vorauszusagen ermöglicht (für verschiedene Temperaturen und Frequenzen). Das Q-metrische Verfahren besitzt Vorzüge vor anderen Verfahren bes. bei Analysen von stark verdünnten Lösungen und Naturstoffen.

A. v. WILPERT

Coulometrische Titrationen. Aufbau und Verwendung eines Zähler-Millicoulometers werden von M. MASUI und H. SAYO[1] angegeben. Die Leistungsfähigkeit des Geräts, das linear und auf 0,2% reproduzierbar arbeitet, wird an coulometrischen Bestimmungen von Cu, Pb und Cd bei kontrolliertem Potential (— 0,24, — 0,5 und — 0,75 V) belegt. Mit dem Gerät werden 3—100 μg Cu in Tartratpufferlösung auf $\pm$ 1 μg als Maximalfehler analysiert. Bei Pb-Cd-Gemischen (je 140 bis 150 μg in 0,1 m Kaliumchloridlösung) treten größere Fehler auf: — 5,7 bis — 7,4 μg.

Calcium, Kupfer, Zink und Blei können nach C. N. REILLEY und W. W. PORTERFIELD[2] coulometrisch mit elektrolytisch aus dem Quecksilberkomplex an einer Quecksilberelektrode erzeugter Äthylendiamintetraessigsäure bestimmt werden. Gearbeitet wird in der Zelle nach Abb. 1. 20 ml 0,1 m Quecksilber-Äthylendiamintetraacetatlösung [hergestellt aus 16,8 g Quecksilber(II)-nitrat und 18,6 g Dinatriumsalz der Säure in 500 ml Wasser] werden mit 55 ml 0,1 m Ammoniumnitratlösung in die Zelle eingefüllt und mit Ammoniak auf den p_H-Wert 8,5 eingestellt, entsprechend einer Anzeige der Indicatorelektrode von —0,1 bis —0,12 V. Die Brücke und der Anodenraum werden mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllt. Nach Durchleiten von Stickstoff während 10 min wird eine Vortitration mit 100 sec-, zuletzt mit 10 sec-Stromstößen von 43,5 mA zur Beseitigung eines vorhandenen Hg-Überschusses ausgeführt. Dann wird die Probe zugesetzt (Nitratlösung!), erneut der p_H-Wert eingestellt, wieder 5 min mit Stickstoff behandelt und schließlich coulometriert. Proben von 3—14 mg Cu, 0,1—13 mg Zn, 10—40 mg Pb und 2—10 mg Ca lassen sich auf diese Weise mit einem Fehler unter 1% analysieren.

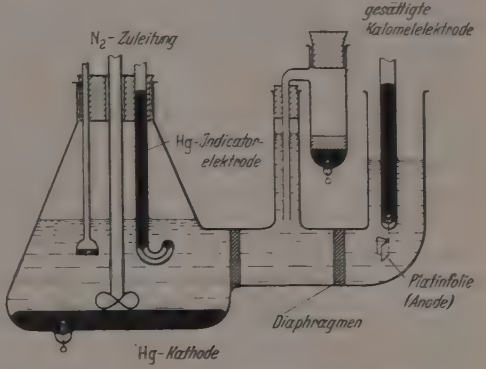


Abb. 1. Coulometrierzelle nach REILLEY u. PORTERFIELD

K. CRUSE

Eisen(II)-äthylendiamintetraacetat (FeY^{-2}), das wegen seines starken Reduktionsvermögens als Maßlösung bekannt, aber gegen Luftoxydation sehr empfindlich ist, kann nach R. W. SCHMID und C. N. REILLEY[3] aus der Fe^{III}-Verbindung (FeY^{-}) *coulometrisch* durch kathodische Reduktion an einer Pt-Elektrode dargestellt

[1] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 1515—1519 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. refer.) Univ. Osaka (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 443—447 (1956). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 520—522 (1956). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).

werden und zur *Titration von* Fe^{III} dienen: $FeY^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow FeY^{-} + Fe^{2+}$. Der Endpunkt wird potentiometrisch mit Hilfe einer Pt-Elektrode als Indicatorelektrode und einer gesättigten Kalomel- oder Ag/AgCl-Elektrode als Bezugselektrode gefunden. — Um bei optimalen Bedingungen zu arbeiten, wird die Abhängigkeit des Redoxpotentials vom p_H-Wert untersucht, und zwar sowohl für das Redoxsystem Fe^{III}/Fe^{II} in überschüssigem Acetat als auch für das Redoxsystem FeY^{-}/FeY^{2-}. Da Fe^{III} durch Acetat stärker komplex gebunden wird als Fe^{II}, verschiebt sich das Redoxpotential des Systems mit steigendem p_H-Wert zu negativeren Werten; ab p_H 3 fallen basische Acetate. Das Redoxpotential des Systems FeY^{-}/FeY^{2-} wird ab $p_H \leqq 2$ sehr stark, nämlich um 230 mV/p_H positiver, bleibt zwischen p_H 4 –6 praktisch konstant und wird bei noch höheren p_H-Werten negativer; ab p_H 10 fällt $Fe(OH)_3$. Für die Titration erweist sich der p_H-Bereich 2 –3 als am besten geeignet, da in diesem Bereich der größte Potentialsprung gefunden und die Bildung basischer Niederschläge vermieden wird. Aus diesem Grund wird die Ausgangslösung (FeY^{-}) mit Natriumacetat [NaOH führt infolge örtlichen Ausfallens von $Fe(OH)_3$ zu opalisierenden Lösungen] auf p_H 2,5 gebracht. — Die Titrationszelle besteht aus 3 durch Glasfritten voneinander getrennten Teilen, dem Kathoden-, dem Anoden- und dem Mittelraum. Letzterer soll Diffusion von O_2-gesättigtem Anolyt in den Kathodenraum verhindern. Der Kathodenraum enthält die Generatorelektrode (2 × 1 cm Pt-Blech), die Indicatorelektrode (1 cm Pt-Draht) sowie die Bezugselektrode, die beiden letzteren möglichst nahe beisammen und weit vom Generatorelektrodenkreis entfernt. Da FeY^{-} durch Sonnenlicht zersetzt und FeY^{2-} durch Luftl eicht oxydiert wird, müssen Licht und Luft sorgfältig ausgeschlossen werden. Die Einrichtung zum Einstellen eines konstanten Elektrolysestromes ist bereits beschrieben worden[1]. Die Titrationskurven sind entweder automatisch mit einem Recorder oder von Hand aufgenommen. — *Ausführung.* Der Anodenraum mit einem kleinen Pt-Blech als Generatoranode sowie der Mittelraum werden mit 1 m Na_2SO_4-Lösung beschickt. In den Kathodenraum werden 25 -30 ml neutralisierte FeY^{-}-Lösung gefüllt (hergestellt aus äquivalenten Mengen $FeCl_3$ und Na_2H_2Y; 0,05 m für Ströme bis 4 Milliamp., 0,1 m für Ströme von 43 Milliamp.) und 10 min mit sauerstofffreiem N_2 entlüftet. Nun wird eine kleine, nicht abgemessene Menge Fe^{III}-Lösung hinzugefügt, eine Vortitration ausgeführt, dann die Probelösung zugegeben und diese auf ± 1% oder besser titriert. Während der Titration wird die Lösung mit einem Magnetrührer kräftig gerührt und ein langsamer N_2-Strom hindurchgeleitet. In der Nähe des Endpunktes werden zum Einstellen des Gleichgewichtspotentials etwa 5—10 sec benötigt. Mit der angegebenen Kathodenraumfüllung lassen sich vier 5 ml-Proben hintereinander titrieren. — Permanganat, Chromat, Vanadat und Uranyl sollten auf Grund ihres Reduktionspotentials von FeY^{2-} reduziert werden. Unter den angegebenen Bedingungen lassen sich diese Ionen jedoch nicht bestimmen, da Chromat und Permanganat den organischen Teil von FeY^{2-} oxydieren und die Reaktion mit Vanadat und Uranyl zu langsam vor sich geht. NELLY KONOPIK

Massenspektrometrie. Im Anschluß an frühere Arbeiten[2] untersucht S. ARAKI[3] die *Möglichkeit der qualitativen massenspektrometrischen Analyse organischer Substanzen* bei Peaks zwischen m/e = 28 und m/e = 43. Organische Verbindungen mit Peaks

[1] REILLEY, C. N.: J. chem. Educat. **31**, 543 (1954). REILLEY, C. N., and W. G. SCRIBNER: Analyt. Chemistry **27**, 1210 (1955); vgl. diese Z. **147**, 30 (1955); **150**, 205 (1956).

[2] ARAKI, S.: Jap. Analyst **4**, 294 (1955); vgl. diese Z. **150**, 307 (1956).

[3] Jap. Analyst **5**, 224–228 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Fac. of Engng., Univ. Tokyo (Japan).

zwischen m/e 28 und 31 werden in zwei Gruppen eingeteilt, mit Ausnahme der Kohlenwasserstoffe. Die erste hat ein Maximum bei m/e = 31 (hauptsächlich prim. Alkohole), die andere bei m/e = 29; in beiden Fällen mit N-förmig verlaufenden aufeinanderfolgenden Peakintensitäten. Die Peaks zwischen m/e = 36–39 geben Aufschluß über den Aufbau der Verbindungen mit C_3^+, C_3H^+, $C_3H_2^+$ und $C_3H_3^+$. Verbindungen mit Peaks zwischen m/e = 40 und 43 haben bei N-förmiger Peakfolge C—C—C-Bindungen, bei ansteigender Peakfolge C—C—O-Bindungen. Bei C=C—C-Bindungen zeigt m/e = 41 größere Werte.

R. A. Friedel, J. L. Shultz und A. G. Sharkey jr.[1] veröffentlichen die *Massenspektren von 69 Alkoholen von Methanol bis Undecanol.* Die primären Alkohole werden nach der Art ihrer Massenschemata (patterns) eingeteilt in 1. gradkettig und am oder beim γ-C-Atom verzweigt, sowie 2. in β-Stellung verzweigt. Die sek. Alkohole werden nach der Stellung der Hydroxylgruppe klassifiziert, und tert. Alkohole in symmetrische (z. B. Dimethyl-) und unsymmetrische (z. B. Äthylpropyl-) eingeteilt. Zur Aufnahme der Spektren dient ein Consolidated-Massenspektrometer (Typ 21–103). Wegen der Schwierigkeit der Druckmessung bei Alkoholen mit mehr als 6 C-Atomen werden die zur Analyse gebrachten Mengen von 0,00068 ml in einer Mikropipette abgemessen, und dann entsprechend umgerechnet. Abschließend werden Analysen einiger synthetischer Alkoholmischungen und zwei Beispiele einer Typenanalyse von primären, sekundären und tertiären Alkoholen gegeben.

Von A. G. Sharkey jr., J. L. Shultz und R. A. Friedel[2] werden die *Massenspektren von 42 Ketonen im Bereich von 2-Propanon bis 2-Tridecanon* aufgenommen. Es werden aliphatische, cyclische und aromatische Ketone untersucht und dabei Beziehungen zwischen den Spektren und der molekularen Struktur festgestellt. Es konnten mehrere empirische Regeln aufgestellt werden, wie der Molekülzerfall durch den Elektronenstoß verläuft. Außerdem entstehen bei den aliphatischen Ketonen durch Rekombination deutliche Peaks bei den Parentpeaks bzw. den Parentpeaks + 1 der niedrigeren Ketone. Bei den 3 untersuchten aromatischen Ketonen werden derartige Rekombinationspeaks nicht gefunden, während die untersuchten 4 cyclischen Ketone einen oder mehrere derartige Peaks zeigen (bei m/e = 29, 43 und 57). Zum Abschluß werden Hinweise zur Identifizierung unbekannter Ketone gegeben.

R. A. Friedel und A. G. Sharkey jr.[3] untersuchen *14 verschiedene Acetale* und veröffentlichen ihre Massenspektren. Nach ihren Feststellungen kann ein Acetal in Gegenwart von Alkohol und Aldehyd leicht durch die Peaks bei m/e = 75, 89 und 103 ermittelt werden, doch ist die Erklärung des Peaks m/e = 61 nur dann möglich, wenn man annimmt, daß es durch Bruchstücke von Halbacetalen entsteht, die in der Dampfphase nur vorübergehend gebildet werden und in einer Reaktion erster Ordnung zerfallen. Die Zerfallskonstante konnte durch Messung des Abfalls der Peakhöhe und der Zeit ermittelt werden. Bei Analysen kann es durch Halbacetalbildung zu Schwierigkeiten kommen. Man prüft deshalb auf die Abwesenheit störender instabiler Verbindungen, indem man das Massenspektrum nach verdächtigen Peaks absucht und ihr Verhalten mit der Zeit beobachtet. Auch die Feststellung, ob der Druck nach der Expansion der Probe im Gaseinlaßsystem noch zunimmt, gibt einen Hinweis auf die Anwesenheit instabiler Moleküle, die in zwei oder mehr Moleküle zerfallen. Man wartet dann solange, bis der Zerfall zum Stillstand gekommen ist und führt erst dann die Analyse aus. J. Rasch

[1] Analyt. Chemistry **28**, 926–934 (1956). Bur. of Mines, Princeton, Pa. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 934—940 (1956).
[3] Analyt. Chemistry **28**, 940—944 (1956).

Absorptionsmessungen an einigen organischen Fluorverbindungen in Anwesenheit verschiedener Metall-Ionen führten F. KINGDON und M. G. MELLON[1] durch. Es zeigte sich, daß fluorierte 1,3-Dione (z. B. Thenoyltrifluoraceton) analog wie die bereits lange zu diesem Zwecke verwendeten (einfachen) 1,3-Dione zum Nachweis und zur Bestimmung von Eisen(III)- und Beryllium-Ionen herangezogen werden können. *Die Eisen(III)-bestimmung* wurde genauer untersucht. Das Verfahren ist nicht sehr empfindlich und wird durch zahlreiche Anionen und Kationen gestört (Tabelle im Original). — *Durchführung.* In Abwesenheit störender Ionen werden 5 ml wäßrige Lösung, die 0,05 –0,35 mg Eisen (als Chlorid oder Nitrat, nicht als Sulfat) enthalten soll, mittels eines p_H-Meßgerätes auf p_H 1,9 eingestellt. Bei Zugabe von 1 ml einer 0,06 m Lösung von Thenoyltrifluoraceton entsteht eine rote Fällung, die in 10 ml Propanol aufgelöst wird. Nach dem Auffüllen mit Wasser auf 25 ml mißt man die Extinktion bei 502 mμ. — Weiterhin untersuchten die Verf. die *colorimetrische Bestimmung von halogenierten Acetonderivaten* nach Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Gegenüber dem Hydrazon von Aceton war eine geringe Verschiebung des Absorptionsmaximums bei 345 mμ zu beobachten. G. KAINZ

Keto- und Enolform der Dithizonate von Cu^{II}, Hg^{II} und Ag sind papierchromatisch trennbar, wie Untersuchungen von G. VENTURELLO und A. M. GHE[2] ergeben. Zur Ausführung genügt ein oben offener Glaszylinder von 15 cm Durchmesser und 25 cm Höhe, auf dessen Boden sternförmige Glaszellen von 2,5 cm Durchmesser und 2,5 cm Höhe, von denen jede ungefähr 10 ml Lösungsmittelgemisch faßt, sich befinden. In der Mitte steht ein Becherglas mit Wasser zur Sättigung der Atmosphäre mit Dampf. Den Zylinder schließt man mit einem Schliffdeckel ab. Die Whatman Nr. 1-Papierstreifen werden 1 cm breit und 32 cm lang gewählt. Zur Entwicklung bewähren sich Butylakohol allein oder im 1:1-Gemisch mit Wasser. Bei allen Salzen besteht völlige Analogie im Verhalten der tautomeren Formen. Die Enolform verbleibt am Startort, die Ketoform wandert mit der Lösungsmittelfront. Auch der Übergang beider Formen ineinander durch Änderung des p_H-Wertes läßt sich papierchromatographisch demonstrieren. Durch Herabsetzung des p_H-Wertes geht die Enol- in die Ketoform über; bei $p_H \sim 1$ liegt nur letztere vor. Umgekehrt wandelt sich bei p_H 12 die Keto- in die Enolform vollständig um. Das Silberketodithizonat färbt sich im Sonnenlicht oder durch UV-Strahlung von Gelb nach Grün um. H. FREYTAG

Zementation einiger Metalle mit Zinkamalgam. E. F. SPERANSKAJA[3] berichtet über Versuche, bei welchen Lösungen von Schwermetallsalzen in Salz- und Schwefelsäure sowie in Ammoniak mit Lösungen von Zinkamalgam in Quecksilber unter ständigem Rühren im H_2-Strom in Kontakt gehalten wurden. Nach 15 min wurde die Lösung vom Amalgam abgetrennt und in ihr der Gehalt an Metall und Zink bestimmt. Die Konzentration des Zn-Amalgams wurde von 2—7%, die Elektrolytkonzentration im Bereich 0,01—1 mol variiert. - Die Versuche zeigen, daß Cu, Cd und Sb in allen Lösungen, Ni nur in NH_3, Fe überhaupt nicht zementiert werden. Pb läßt sich aus schwefelsauren Lösungen nicht zementieren, wohl infolge allzu geringer Löslichkeitsgeschwindigkeit des $PbSO_4$. Bei der Zementation von Cu, Ni, Pb und Cd in NH_3 fallen schwarze Niederschläge aus (bei höheren NH_3-Konzentrationen in geringerer Menge). Gegenwart eines Elektrolyten begünstigt die Amalgambildung, sie erfolgt leichter bei der Zementation als direkt ohne Beisein eines Elektrolyten (besonders beim Zn). Kupfer kann bei Anwendung äquivalenter

[1] Analyt. Chemistry **28**, 860—864 (1956). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).
[2] Ann. Chimica **45**, 1054—1071 (1955). Univ. Bologna (Italien).
[3] Ž. anal. Chim. **11**, 323—328 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kasach. Kirow-Univ.

Mengen Cu und Zn nicht völlig durch Zn extrahiert werden, da sich, durch scharfe Potentialsprünge angezeigt, die chemischen Verbindungen Zn_2Cu und ZnCu bilden, deren erste mit anderen Verfahren bisher nicht gefunden werden konnte. Für die quantitative Extraktion des Kupfers ist wenigstens die 3fache Zinkmenge notwendig. — Die Zementation erfolgt in sauren Lösungen rascher als in NH_3. Mit steigender Konzentration des Elektrolyts steigt die Zementationsgeschwindigkeit, der Nutzungswert des Zn jedoch fällt dabei (besonders auffallend bei Sb).

A. v. Wilpert

Über die Schwärzung von Silbersalzniederschlägen. Um zu prüfen, ob bei der Schwarzfärbung von Silberchlorid- oder -bromidniederschlägen ein Gewichtsverlust auftritt, stellte Cl. Duval[1] Untersuchungen mit der Thermowaage an. Die Niederschläge zeigten aber nach dreistündiger Belichtung keinen Gewichtsverlust. Wenn ein solcher überhaupt eintritt, beträgt er jedenfalls weniger als 1/1000 der gesamten Gewichtsmenge; auch bei 600 und 946° C konnte noch keine nennenswerte Gewichtsabnahme festgestellt werden. Dagegen macht sich im Wasserstoffstrom ab 300° C ein deutlicher Gewichtsverlust bemerkbar. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von metallischem Silber und Silberhalogenid. Ein „Subhalogenid", etwa Ag_2Cl, tritt dabei nicht auf.

G. Denk

Zur Bereitung von Lauge mit niedrigem Silicatgehalt zur Verwendung bei der colorimetrischen Bestimmung von Totalgehalten an SiO_2 in Wasser benutzen S. Fisher und R. Kunin[2] ein Ionenaustauschverfahren. Eine kleine Säule von 5 cm Durchmesser aus Polyäthylen wird mit Amberlite IRA 400 gefüllt. Der Austauscher wird zur Überführung in die Hydroxydform mit 4%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit 4%iger Natronlauge mit je einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,15 ml/ml Harz/min behandelt. Er wird danach mit entionisiertem Wasser bis p_H 9,5 ausgewaschen. Zur Herstellung der Alkalilauge wird am vorteilhaftesten n Kaliumsulfatlösung mit der gleichen Geschwindigkeit durch die Säule geschickt, wobei für jeden Zyklus die gleiche Raummenge Lösung wie Harz verwendet wird. Nach jedem Umsatz wird die Säule wie zuvor regeneriert. Je mehr Zyklen vorgenommen sind, desto geringer wird der Silicatgehalt des Durchlaufes, und er beträgt nach 4 Zyklen nur noch 0,10 ppm SiO_2. Bei der Verwendung der so bereiteten Lauge bei der Bestimmung des Gesamtgehaltes an SiO_2 in entionisiertem Wasser in einer Menge von 1 ml auf 50 ml Wasser werden also nur 0,002 ppm SiO_2 eingeschleppt. Diese Menge kann die colorimetrische Bestimmung nicht mehr stören.

R. Klement

Die Thermochromie von Meßlösungen oder Vergleichslösungen kann bei *photometrischen Konzentrationsbestimmungen* zu außergewöhnlich großen Fehlern Anlaß geben. Dies zeigen R. T. Bottle und G. A. Gilbert[3] am Beispiel der *3,5-Dinitrosalicylsäure*, die in alkalischer Lösung zur Bestimmung reduzierender Zucker und reduzierender Endgruppen von Polysacchariden benutzt wird (λ = 520 mμ). Eine 0,06%ige Lösung dieses Reagenses (15 mg/25 ml) in etwa 0,06 m Kalilauge ändert bei einer Temperatursteigerung von 10° C auf 30° C ihre Extinktion um mehr als 50%, von etwa 0,225 bis etwa 0,350. Gleichzeitig geht die Farbe von gelb in orange über. In äthanolischer Lösung und in vollständig reduzierten Reagenslösungen ist der Effekt sehr schwach. Die Verff. führen die Thermochromie auf Wechselwirkungen des Carboxyl-Ions mit der benachbarten Nitrogruppe zurück. In allen den Fällen, wo nur das in ausreichendem Überschuß angewendete Reagens

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1430—1431. École nation. sup. de Chim., Paris.
[2] Nature (Lond.) **177**, 1125–1126 (1956). Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa. (USA).
[3] Chem. and Ind. **1956**, 575—576. Univ. Birmingham (England).

Thermochromie zeigt, genügt es, zur Vermeidung entsprechender Fehler die Meßlösung und die Vergleichslösung bei beliebigen gleichen Temperaturen zu photometrieren. Sind aber das Reaktionsprodukt oder gar Reaktionsprodukt und Reagens thermochrom, so sind die Messungen stets bei derselben definierten Temperatur auszuführen, bei welcher auch die Eichung vorgenommen worden ist. H. SPECKER

Als genau definierte jodometrische Maßlösung kann nach S. K. YASUDA und J. L. LAMBERT[1] eine bei bestimmter Temperatur *gesättigte Bariumjodatlösung* dienen, deren Normalität n innerhalb des Temperaturbereiches 20—35° C durch die Gleichung $n = 0{,}000271\ (t - 20) + 0{,}00881$ gegeben ist (t = Temperatur). Bei 25° C ist die Lösung also etwa 0,01 normal. Reines Bariumjodatmonohydrat wird gewonnen, indem man in einer Kristallisierschale 2 l destilliertes Wasser mit 3,75 g Bariumnitrat, 5,80 g Kaliumperjodat und 100 ml 85%iger Milchsäure versetzt und solange rührt, bis sich alle Salze gelöst haben. Die erhaltene Lösung wird bei bedeckter Schale 48 Std der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, einigemal mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend bei 50° C getrocknet (Ausbeute etwa 5 g). Zum Ansetzen der Jodatmaßlösung verwendet man jeweils Kristallkörner, die von gröberen und feineren Anteilen durch zwei Siebe von 100 mesh und 325 mesh abgetrennt werden. Für je 100 ml Wasser sind etwa 100 mg Bariumjodatkristalle notwendig. Man beläßt zur Sättigung etwa 1 Std unter fortgesetztem Rühren im Thermostaten von 25° C. Eine bequemere Art der Herstellung der gesättigten Lösung besteht darin, daß man eine 50 ml-Bürette bis zu einer Höhe von etwa 10 cm mit einer Aufschlämmung der gesiebten Kristalle in Wasser beschickt (oberhalb des Bürettenhahnes wird ein Glaswollpropf angebracht) und auf den Nullpunkt eingestellt. Mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen/sec läßt man die gesättigte Lösung über die Kugel eines im Winkel von 45° installierten Thermometers ausfließen und berechnet die Normalität nach der oben angegebenen Formel. Die Bariumjodatkristalle sollen stets mit destilliertem Wasser bedeckt bleiben. K. MACHNER

Säure-Base-Indicatoren. I. JE. LEV[2] empfiehlt *Oxinblau* (8-Oxo-5-p-diäthylaminophenylimino-5,8-dihydrochinolin) als neuen Indicator. Der Farbstoff wird erhalten, wenn man die Lösungen von 1,84 g p-Diäthylphenylendiaminsulfat in 10 ml Wasser und 1,02 g 8-Oxychinolin in 50 ml Alkohol zu einer Suspension von HgO (aus 5,7 g $HgCl_2$ und NaOH-Lösung) in 25 ml 4,4%iger Na_2CO_3-Lösung zufügt und $1\frac{1}{2}$ Std im Licht einer 300-Wattlampe kräftig rührt. Man fügt noch 30 ml Alkohol hinzu, filtriert die grellblaue Lösung vom Schlamm ab, dampft ein, wäscht die harzartige Masse mit 2 n Natronlauge und 3—4mal mit Wasser nach, kristallisiert aus Alkohol um und trocknet über Schwefelsäure. Das Produkt enthält neben dem 5-p-Derivat die 7-p-Verbindung und wird von dieser durch Chromatographieren an einer Al_2O_3-Säule getrennt. – Der Indicator zeigt im p_H-Bereich 3,90–5,50 (4,70) einen scharfen Farbwechsel von Orange (sauer) nach Blau (alkalisch). 4—5 Tropfen einer Lösung von 0,25 g Farbstoff in 100 ml Alkohol genügen zur Anfärbung von 100 ml Prüflösung. Temperatur- und Salzeffekt sind bei Oxinblau sehr unbedeutend.

V. I. KUZNECOV und G. N. KOŠELEVA[3] beschreiben neue alkali-acidimetrische *Indicatoren für niedrige* p_H-*Werte*. Ausgehend von der Beobachtung, daß Amino-

[1] Chemist-Analyst **45**, 50—51 (1956). State College, Manhattan, Kansas (USA).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 359—360 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Metallurg. Inst. Dnjepropetrowsk.

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 208—211 (1956) [Russisch]. Allunions forschungswiss. Inst. für chem. Reagentien, Moskau.

azoindicatoren bei Einführung eines Halogens in o-Stellung zur Azogruppe in ihre saure Form erst in Lösungen höherer Acidität übergehen, als der nichtsubstituierte Indicator, synthetisieren Verff. folgende 4 Derivate des Tropäolins 00 (Tr.): 3-Cl-, 3-Br-, 3,6-Dichlor-, 3,5-Dibrom-Tr. und zwar aus o-Cl-, o-Br-, Dichlor- und Dibromsulfanilsäure, Diazotieren und Kondensieren mit 1,8-Diphenylamin. Die gewonnenen Indicatoren weisen die den Azoindicatoren eigene Säurebeständigkeit auf, der Übergang in die Säureform erfolgt bei niedrigeren p_H-Werten (besonders stark ausgeprägt bei der Dibromverbindung) als beim Tr., so daß die neuen Indicatoren das Gebiet von p_H 1,6 (entsprechend 0,03 n Salzsäure) bis zur 4 n Salzsäure umfassen. Die p_H-Werte für den halben Übergang (Gelb nach Rotviolett) sind für: Tr. 1,56, o-Cl-Tr. 0,76, o-Br-Tr. 0,68, Dichlor-Tr. 0,26, Dibrom-Tr. 0,55. Die Indicatoren sind verläßlich (weisen keine Entfärbung und keinen Salzfehler auf) und schließen sich in dieser Hinsicht gut den Azoindicatoren der Methylorangereihe an[1].

A. v. Wilpert

Phenylfluoron als Säure-Basen-Indicator. M. N. Sastri[2] teilt in einer vorläufigen Veröffentlichung mit, daß Phenylfluoron (2, 3, 7-Trihydroxy-9-phenyl-6-fluoron), das bisher zum Nachweis und zur Bestimmung von Germanium dient[3], auch als Indicator zur Titration von starken Säuren mit starken Basen und umgekehrt angewendet werden kann. In 1 n—0,1 n Lösungen ergibt sich beim Übergang sauer—basisch ein scharfer reversibler Farbumschlag von Gelb nach Rosa. Für die Titration schwacher Säuren oder Basen ist der Indicator ungeeignet. Im p_H-Bereich 3,0–9,0 zeigt die Indicatorlösung eine orangegrüne Fluorescenz. — *Indicatorlösung.* Man löst 50 mg Phenylfluoron in 5,0 ml 0,1 n NaOH-Lösung und füllt mit Wasser auf 100 ml auf.

A. Kurtenacker

Die Indicatoreigenschaften von Pyrogallolrot (Pyrogallolsulfophthalein) beschreiben Z. Vodák und O. Leminger[4]. Der Farbstoff ist in saurer Lösung gelb, in neutraler orange, in alkalischer rotviolett bis violett gefärbt; die Farbübergänge sind aber unscharf, so daß eine Anwendung als Neutralisationsindicator kaum in Frage kommt. Dagegen bildet der Farbstoff mit einer Reihe von Kationen intensiv gefärbte Komplexe, die das Pyrogallolrot als chelatometrischen Indicator geeignet erscheinen lassen. In alkalischer Lösung gibt Ni einen blauen, Co einen blauvioletten Komplex, mit Mg und Cd entstehen violette Komplexe. In schwach saurem Medium liefern Cu, Pr, Nd, Pb und U^{VI} violette, Mo^{VI} und W^{VI} rotviolette Färbungen. Bi gibt auch in stark saurer Lösung Rotfärbung. Über Anwendungen des Indicators ist bereits berichtet worden[5]. Für die Herstellung des Farbstoffs aus o-Sulfobenzoesäure, Pyrogallol und Xylol wird eine gegenüber Literaturangaben verbesserte Vorschrift mitgeteilt.

A. Kurtenacker

Zur Herstellung von Murexid gibt M. M. Sočevanova[6] folgendes einfaches Verfahren an: 4 g Harnsäure werden nach und nach mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade unter Vermeidung von Überhitzen (Verharzung) behutsam eingedampft. Nach dem Aufhören einer zweiten Ausscheidung von Gas-

[1] Košeleva, G. N.: Dissertation Moskau 1951.

[2] Naturwissenschaften **43**, 179 (1956). Andhra Univ. Waltair (Süd-Indien).

[3] Gillis, J., u. Mitarb.: Anal. chim. Acta **1**, 302 (1947); Cluley, H. J.: Analyst **76**, 523 (1951); vgl. diese Z. **143**, 52 (1954).

[4] Chem. Listy **50**, 943—947 (1956) [Tschechisch]. Verein f. chem. u. metallurg. Produktion, Aussig a. d. Elbe (ČSR).

[5] Suk. V., M. Małát und A. Jeníčková: Chem. Listy **49**, 1789 (1955); vgl. diese Z. **153**, 225 (1956).

[6] Ž. anal. Chim. **11**, 219—222 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Inst. f. geolog. Wissenschaften, Moskau.

blasen muß eine homogene dichte gelblich-cremefarbene Masse entstehen, die noch warm mit 2 ml verdünntem Ammoniak versetzt, eine spröde Masse beim weiteren Eindampfen ergibt. Man vermischt sie mit 30—40 g Kaliumchlorid oder -sulfat. — *Zur Bestimmung von Calcium neben Magnesium* wird die Prüflösung auf 100 ml verdünnt, mit 2 ml 20%iger Alkalihydroxydlösung und 50—100 mg des obigen Indicatorgemisches versetzt. Die rosa Lösung wird mit 0,01 n Trilon B-Lösung bis zum deutlichen Farbenumschlag (Rosa nach Lila-amethyst) titriert. Will man auch Mg bestimmen, so erhitzt man die alkalische Lösung zwecks Zerstörung der Murexids, setzt einen Überschuß an NH_4Cl hinzu und titriert das Mg wie üblich mit Eriochromschwarz T als Indicator. *Strontium* und Zink geben mit Murexid gleichfalls einen Farbumschlag nach Amethystfarben, während Cu und Ni in ammoniakalischem Medium beim ersten Überschuß von Trilon B-Lösung einen deutlichen Farbübergang von Goldgelb nach Himbeerfarbe liefern. A. v. Wilpert

Komplexometrische Bestimmungen mit dem Indicatorsystem Eisen(II)-Eisen(III)-cyanid-Benzidin. I. Sajó[1] erweitert das bereits früher[2] zur Bestimmung von Aluminium, Titan und Eisen benutzte Verfahren auf die Bestimmung anderer Ionen. Das Verfahren besteht darin, daß man das gesuchte Metall-Ion mit Komplexonüberschuß versetzt und den unverbrauchten Rest mit Zinkacetatlösung unter Verwendung des obengenannten Indicatorsystems zurücktitriert. Gewisse Ionen können auch bestimmt werden, wenn es möglich ist, sie mit einem geeigneten Reagens aus dem Komplexon-Komplex zu verdrängen. Das freigesetzte Komplexon wird dann mit Zinkacetat zurückgemessen. — *Chrom(III)-lösung* wird mit überschüssiger Komplexon III-lösung versetzt, gegen Methylorange neutralisiert, nach Zugabe von 10 ml Acetatpuffer (500 g Ammoniumacetat in 1000 ml Wasser + 20 ml Eisessig) 10 min gekocht und nach Erkalten mit 0,05 n Zinkacetatlösung in Gegenwart von 1 ml Ferroferricyanid [25 ml 1%ige Hexacyanoferrat(III) und 5 ml 1%ige Hexacyanoferrat(II)-lösung auf 100 ml verdünnt] und 1 ml Benzidinacetatlösung (1 g Benzidin in 100 ml Eisessig) titriert. — *Zinn(IV)* bildet in der Kälte mit Komplexon III einen stabilen Komplex, es ist jedoch darauf zu achten, daß beim Neutralisieren kein Niederschlag entsteht. Die Lösung wird nun mit 15 ml Acetatpuffer versetzt und der Komplexon III-Überschuß wie oben gemessen. Wenn die Lösung nach der Titration mit Natriumfluorid 3 min gekocht wird, wird das an Zinn gebundene Komplexon frei und kann nun mit Zinkacetatlösung titriert werden. Zinn kann so neben Ionen, welche mit Fluorid nicht reagieren (z. B. neben Cu, Ni, Co, Pb) bestimmt werden. Wird Antimon(III) zu fünfwertigem oxydiert, stört es nicht. — *Thorium, Zirkonium, Lanthan* und *Cer* können nach Zugabe von Natriumfluorid zur Komplexonatlösung in gleicher Weise wie Zinn bestimmt werden. — Um *Thallium(III)* auf diese Weise zu bestimmen, wird ein zum Binden sämtlicher Ionen genügender Komplexon-Überschuß angewendet. Der Überschuß wird mit Zinkacetatlösung gemessen, dann fügt man zur Reduktion von Thallium(III) genügend Natriumsulfit zu, versetzt 1 min später mit 2,5 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd zur Oxydation des überschüssigen Sulfits und titriert nach 1 min das freigesetzte Komplexon. — *Kobalt* muß nach Zugabe des Acetatpuffers mit Perhydrol oxydiert werden, um in Gegenwart des Redoxindicators titriert werden zu können. Wegen der intensiv violetten Farbe des Komplexes dürfen höchstens 10 mg Co in der Lösung sein. — *Blei* kann aus dem Komplex in alkoholhaltiger Lösung als Sulfat ausgefällt werden; nach Wiedereinstellung des ursprünglichen p_H-Wertes wird die

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 56—59 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. für industr. Eisenforschung, Budapest.

[2] Sajó, I.: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 268, 331 (1954); **61**, 196 (1955); vgl. diese Z. **147**, 112, 120 (1955); **155**, 140 (1957).

freigesetzte Komplexonmenge bestimmt. — *Molybdän* bildet mit Komplexon III einen stabilen Komplex der Dimolybdänsäure, aus welchem das Komplexon durch Mannit freigesetzt wird. — *Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink* bilden im p_H-Bereich 5—7 Komplexe mit Komplexon III, dessen Überschuß mit Zinkacetatlösung wie oben gemessen wird. Die Komplexe von Kupfer und Nickel sind stark gefärbt, bei dem Zurücktitrieren wird deshalb zweckmäßig Dimethylnaphthidin als Indicator verwendet oder potentiometrisch titriert. — *Titan* bildet mit Komplexon III und Wassestoffperoxyd einen sehr beständigen Komplex, welcher weder durch Natriumfluorid noch durch Ammoniumsulfat verdrängt wird. — *Mangan* wird aus seinem Komplex mit Komplexon III durch Zink verdrängt, die Titration ist daher nicht unmittelbar ausführbar. Wird aber die Lösung mit $^2/_3$ ihres Volumens an Alkohol versetzt, so scheidet sich Mangan als Hexacyanoferrat(II) aus und das an Mangan gebunden gewesene Komplexon kann in Gegenwart von Ferroferricyanid und Benzidin sogar mit einer Manganmaßlösung titriert werden. J. Plank

Über Derivate des Rhodanins und 2-Thiohydantoins als Reagentien für die anorganische Analyse berichten N. M. Turkevič und V. F. Gevlič[1]. Die Untersuchungen erstrecken sich auf Rhodanin und dessen Derivate 5-Salicyliden-, 5-p-Dimethylaminobenzyliden- und 3-Phenyl-Rhodanin, ferner auf 2-Thiohydantoin mit seinen Derivaten 5-Benzyliden-, 3-Phenyl-5-benzyliden-, 5-Salicyliden-1-acetyl- und 5-Salicyliden-3-phenyl-2-thiohydantoin. Die Reaktionen dieser Stoffe wurden geprüft mit 37 Ionen von 32 Metallen. Zu 1 ml einer 0,2%igen alkoholischen Lösung der organischen Verbindung wurde jeweils 1 Tropfen einer Lösung hinzugegeben, die 0,5 mg oder weniger des zu prüfenden Ions enthielt. Gesondert wurde noch zu jedem dieser Gemische 1 Tropfen 10%iger Ammoniaklösung zugegeben. — Es zeigt sich, daß beide Verbindungsreihen (Rhodanine und Thiohydantoine) charakteristische Reagentien auf Ag, Hg^{I}, Hg^{II}, Cu^{I}, Cu^{II}, Tl, Pd, Pt und Au darstellen. Die Spezifizität der Reaktionen wird durch Substitution in den Stellungen 5, 3 und 1 nicht verändert, was auf Komplex-, nicht auf Salzbildung hinweist. Die Empfindlichkeit der Reaktionen wird durch das zusätzliche S-Atom der Rhodanine im Vergleich mit den Thiohydantoinen erheblich gesteigert, namentlich bei Au und Tl sowie anscheinend beim Ag. Im Vergleich mit Ag und Au besitzt Hg^{2+} nur eine sehr schwache auxochrome Wirkung. Die Salicylidenderivate des 2-Thiohydantoins erweisen sich als charakteristische Reagentien auf W und Zn. Werden die Reaktionen in Tüpfelform auf Papier durchgeführt, so empfiehlt sich eine Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen. Die Fluorescenz der getränkten Papiere ändert sich scharf bei Zusatz der Kationen; die Prüfung auf Hg ist zweckmäßig im Reagensglas (nicht auf Papier) durchzuführen (Beobachtung des Niederschlages). A. v. Wilpert

Analytische Anwendung der Aurintricarbonsäure und ihres Ammoniumsalzes (Aluminon). Nach theoretischen Betrachtungen über die Konstitution der Metallverbindungen der Aurintricarbonsäure machen L. A. Molot und L. M. Kulberg[2] zur Bestimmung einzelner Metalle folgende Angaben. *Aluminium* wird am besten bei p_H 4,4 colorimetriert und zwar stets genau nach Ablauf derselben Zeit (am günstigsten 5—10 min) seit Herstellung der Lacklösungen; hierbei wird die Anwendung der Hydrogenphthalat-Pufferlösung empfohlen, die sehr beständig ist. Zur Stabilisierung des Al-Lackes ist am besten Gummi arabicum zu verwenden, auch Stärke ist anwendbar, während Gelatine und Glycerin nicht empfohlen werden. *Eisen* läßt sich am empfindlichsten bei p_H 3,78 (0,5 μg Fe in 3 ml Lösung) nachweisen, man kann jedoch mit Erfolg auch bei p_H 4,0—5,5 unter Anwendung von Pufferlösungen und Gummi arabicum 5—40 μg Fe in 3 ml Lösung bei $\lambda = 530$ mμ

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 180—187 (1956) [Russisch]. Medizin. Inst. Lvov (Lemberg).
[2] Ž. anal. Chim. **11**, 198—204 (1956) [Russisch]. Černyševski-Univ., Saratow.

mit dem PULFRICH-Photometer bestimmen. *Die Bestimmung von Al in Gegenwart von Fe* erfolgt am besten bei p_H 4,4, bei diesem p_H-Wert ist der Al-Lack 8mal stärker gefärbt als der Fe^{2+}-Lack, die Reduktion des Fe^{3+} zu Fe^{2+} erfolgt am besten im Cadmiumreduktor. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von Al im Beisein geringer Fe-Mengen. *Chrom* bildet mit Aluminon einen dunkelroten Niederschlag, der in Konzentrationen 50—150 μg das BEERsche Gesetz befolgt und colorimetriert werden könnte. *Indium* und *Gallium* entwickeln ihre stärksten Färbungen mit Aluminon bei p_H 3,5—4; bei p_H 4,17 ist der Ga-Lack 4,5mal intensiver als der In-Lack, bei p_H 4,4—5,5 ist die Färbung durch In völlig unerheblich, so daß Ga im Beisein von In ohne Trennung bestimmt werden kann; die Färbung ist nach 5 min zu messen. Man bestimmt Ga dennoch am besten bei p_H 4,17, da dann im Konzentrationsbereich 10—60 μg das LAMBERT-BEERsche Gesetz befolgt wird. Die Menge In darf dabei 60—70 μg je 3,5 ml nicht übersteigen (es entstände sonst ein geringer positiver Fehler). Die Bestimmung von Ga bei p_H 5, bei welchem In gar nicht reagiert, leidet an der verminderten Empfindlichkeit der Ga-Bestimmung bei diesem p_H-Wert. Im Beisein von Zink kann Ga bei p_H 3,5—5,18 bestimmt werden, da in diesem Intervall Zn nicht mit Aluminon reagiert. Das Photometrieren wird jedoch durch eine auftretende Trübung gestört, deren Bildung durch Zusatz von Äthylalkohol bei p_H 4,6—5,18 verlangsamt oder durch Zusatz von etwa $^1/_3$ des Lösungsvolumens an Isopropylalkohol ganz verhindert werden kann, so daß das Photometrieren nicht behindert ist. Gegenwart von 25—30 mg Zn stört die Genauigkeit der Galliumbestimmung unter diesen Umständen nicht. A. v. WILPERT

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Zur Bestimmung von Blei in Nahrungsmitteln gibt R. D. A. POLHILL[1] eine Übersicht über die heute gebräuchlichen Methoden. Die organische Substanz wird entweder trocken bei höchstens 500° C verbrannt oder naß mit Schwefelsäure und Salpetersäure oxydiert. Von störenden anderen Metallen trennt man das Blei entweder durch Fällung als Sulfid oder Sulfat oder durch Extraktion mit Diäthyldithiocarbaminat oder Dithizon ab. Zuletzt wird es colorimetrisch als kolloidal gelöstes Sulfid oder auf verschiedene Weise mit Dithizon bestimmt. Die meisten polarographischen Methoden sind für Bleimengen unter 10 μg zu wenig genau, ausgenommen die von D. J. FERRET, G. W. C. MILNER und A. A. SMALES[2], mit der man noch 1—2 μg Pb genau bestimmen kann. F. NEUMANN

Über die Analyse und Zusammensetzung von Rohkaffee berichten H. HADORN und H. SUTER[3]. Es ist bis heute noch nicht gelungen, die Bestandteile von Rohkaffee vollständig zu erfassen. Die in der Kaffeebohne enthaltenen Verbindungen werden in folgende 3 Gruppen eingeteilt: Lipoide, wasserlösliche Stoffe und unlösliche Anteile. Bei der Bilanz der wasserlöslichen Stoffe besteht eine Lücke von rund 10%. Dabei dürfte es sich um Gerbstoffe, Säuren und eventuell um wasserlösliche, nicht reduzierende Kohlenhydrate handeln, die sich weder identifizieren noch analytisch erfassen lassen. Die unlöslichen Zellbestandteile Hemicellulose, Cellulose, Lignin, wasserunlösliche Proteine und wasserunlösliche Mineralstoffe entsprechen

[1] Food Manufact. **31**, 182—184 (1956). Dptm. Governm. Chemist (England).
[2] Analyst **79**, 731 (1954); vgl. diese Z. **148**, 361 (1955/56).
[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 33—51 (1956). Laboratorium VSK, Basel.

annähernd dem Wert für den unlöslichen Anteil. — Die von K. Slotta und K. Neisser[1] angegebene Bilanz der Hauptbestandteile von Rohkaffee enthält einige Fehler, weshalb eine neue Bilanz für 4 verschiedene Sorten Rohkaffee (Belgisch Congo Robusta gewaschen, Santos extraprima, Columbia Medellin Excelso, Costa Rica gewaschen, strictly hard bean) aufgestellt wird. Rohkaffees verschiedener Provenienz weisen zum Teil ziemlich große Unterschiede in ihren Gehaltszahlen auf (Säure, Gesamtlipoide, Unverseifbares, Zucker). — Die Analyse erfolgt im Prinzip nach den gleichen Methoden, wie sie K. Slotta und K. Neisser[1] angewendet haben. Bestimmt werden *Gesamtprotein, Gesamtlipoide, Unverseifbares, Zucker, wasserlösliche Stoffe und unlösliche Bestandteile, wäßriger Extrakt, wasserlösliche Mineralstoffe, wasserlösliche Proteine, Säuregrad des Extraktes, Hemicellulose, Cellulose, Lignin, Rohfaser, Mineralstoffe, Coffein, Chlorogensäure und Trigonellin.* Alle Bestimmungsmethoden werden, soweit notwendig, ausführlich beschrieben.

H. Meyer, Stuttgart

Zur Charakterisierung der Weine aus Hybriden empfiehlt M. Marichal[2] eine vereinfachte Methode, die sich im wesentlichen an die Arbeitsweise von A. P. Mathers[3] anlehnt. Die Anthocyane werden von den Flavonen und Pektinsubstanzen getrennt und mittels Papierchromatographie isoliert. Nur Hybriden besitzen Anthocyane, die im UV-Licht kräftig rot fluorescieren. — *Arbeitsweise.* 20 ml Wein werden in einem 50 ml-Zentrifugenglas mit 20 ml 1%iger methanolischer $CaCl_2$-Lösung geschüttelt. Nach Zugabe von 1 ml Ammoniak (22° Bé) wird erneut geschüttelt und zentrifugiert. Den Niederschlag, der die Anthocyane enthält (während die Flavone in Lösung bleiben), löst man in 10—15 ml einer Lösung von 1 ml 85%iger Phosphorsäure in 100 ml Isopropylalkohol, gießt nach einigem Stehen die überstehende Flüssigkeit ab und engt auf 0,5—1 ml ein. Man chromatographiert nach der aufsteigenden Methode (Papier: Arches 302; Lösungsmittel: 3,92 g Phosphorsäure, 2,40 g Essigsäure, 2,48 g krist. Borsäure, gelöst in dest. Wasser zu 1 l; p_H-Wert der Lösung 1,81). Wenn nach 15—20 min die Lösungsmittelfront etwa 10 cm von der Startlinie entfernt ist, kann das Papier getrocknet und unter der UV-Lampe betrachtet werden. — Die Anthocyane der Hybriden wandern am weitesten und geben sich durch einen rotfluorescierenden Fleck zu erkennen.

J. Koch

Über Polyphenole der Kernobst- und Traubensäfte berichten H. Rentschler und H. Tanner[4]. Sie weisen darauf hin, daß die bereits früher beschriebene Balavoine-Reaktion[5] (Rote Färbung des Ätherauszuges von Kernobstsäften mit p-Phenylendiamin in Gegenwart von Ammoniak) entgegen der Auffassung von P. Balavoine und J. Deshusses[6] nicht auf die Anwesenheit von Quercetin oder Quercitrin zurückzuführen ist. Charakteristische kirschrote Färbungen, wie sie Balavoine und Deshusses beschrieben haben, werden u. a. durch Brenzcatechin, Protocatechúsäure und Kaffeesäure — nicht aber durch Quercetin oder Quercitrin — verursacht. Kernobstsäfte und Obstweine enthalten stets wechselnde Mengen Chlorogensäure (in Traubensäften und Weinen ließ sich dieses Depsid nicht nachweisen), deren Spaltprodukte Chinasäure und Kaffeesäure sind. Es gelang jedoch nicht,

---

[1] Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 126 (1939); vgl. diese Z. **124**, 136 (1942).

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **49**, 155—159 (1956). Station oenologique de Bourgogne (I.N.R.A.) (Frankreich).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 307 (1951).

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunter. Hyg. (Bern) **47**, 28—32 (1956). Eidgenössische Versuchsanstalt, Wädenswil (Schweiz).

[5] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **15**, 216 (1924).

[6] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **36**, 43 (1945).

weder durch Lagerung noch durch mehrstündiges Erhitzen der Obstsäfte bei p_H-Werten zwischen 3 und 4, die geringste Spaltung der Chlorogensäure zu bewirken. Da sich weder Kaffeesäure noch Chinasäure auch nur in Spuren im ursprünglichen Kernobstsaft nachweisen ließen (mit pektinspaltenden Fermenten behandelte Säfte bilden eine Ausnahme), scheidet auch Kaffeesäure als Ursache für das Auftreten der Balavoine-Reaktion aus. — Zum Nachweis von Obstwein in Wein kann die erwähnte Reaktion nicht verwendet werden, da viele Kernobstsäfte die Reaktion überhaupt nicht geben, dagegen manche weiße und rote Traubensäfte, Weine und besonders Konzentrate positiv reagieren. K. Machner

Zur Bestimmung der Trockenmasse in Emulsionslikören empfiehlt J. Kottász[1] die Anwendung von Ultrarotstrahlern. Die UR-Strahlen dringen auch in das Innere der bestrahlten Masse ein, bis sie zu einer festen Grenzfläche gelangen, welche die Strahlen zurückwirft[2]. Dadurch wird das Untersuchungsmaterial schnell (20 min) getrocknet, ohne daß Zersetzungserscheinungen auftreten, die im Trockenschrank selbst bei Anwendung von Sand zu beobachten sind. — *Arbeitsweise.* In einer Platinschale (8—10 cm ⌀) werden 10 g Emulsionslikör unter einen oder mehrere UR-Strahler (250 W) gestellt (optimaler Abstand 18 cm) und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ergebnisse stimmen gut mit denjenigen überein, die nach E. Feder[3] bei Vakuumtrocknung (5—6 Std bei 55° C) erzielt werden können.

J. Koch

Flammenphotometrische Bestimmung von Caesium und Rubidium in Whisky. M. J. Pro, R. A. Nelson und A. P. Mathers[4] führen die Bestimmung mit dem Beckman-DU-Spektralphotometer aus. Sie messen dazu die Intensität der Caesiumlinie bei 852,1 mμ mit 0,2 mm Spaltbreite und die Rubidiumlinie bei 794,8 mμ mit 0,1 mm Spaltbreite. Als Brennerheizgas verwenden sie ein Wasserstoff-Sauerstoffgemisch (Sauerstoffdruck ~ 0,7 at; Wasserstoffdruck ~ 0,28 at). Auf beiden Seiten der Linien messen sie die Untergrundstrahlung, die sie von der Linienintensität abziehen. Da Natrium und Kalium die Intensitäten der Caesium- und Rubidiumlinie anheben, bestimmen die Verff. zunächst ebenfalls flammenphotometrisch die Gehalte dieser Elemente und verwenden zur Caesium- und Rubidiumanalyse Eichproben mit entsprechenden Zusätzen. 0,5—5,0 ppm Cs und Rb können so neben großen Überschüssen an K und Na mit guter Genauigkeit und Reproduzierbarkeit bestimmt werden. — Probenvorbereitung. 50 ml Whisky werden über einem Dampfbad eingedampft, 3 ml 60—70%ige Perchlorsäure und 1 ml konz. Salpetersäure zugesetzt und erhitzt. In Abständen werden während des Erhitzens dreimal 0,5 ml konz. Salpetersäure zugegeben und solange weiter erwärmt, bis $^3/_4$ der Perchlorsäure verdampft ist. Mit Wasser wird auf 10 ml aufgefüllt. F. Rosendahl

Die Unterscheidung von Gärungsessig und synthetischem Essig gelingt nach H. Schanderl und Th. Staudenmayer[5] durch Erfassen der im Gärungsessig stets vorhandenen Aminosäuren. — *Ausführung.* Man befreit 300 ml Essig durch Wasserdampfdestillation von der Essigsäure, engt den Rückstand auf 50 ml ein und führt damit den Nachweis auf Aminosäuren durch: Auf ein mehrfach mit heißem Wasser

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 386—387 (1956). Städt. Anstalt Chem. u. Lebensm.-Unt., Budapest.

[2] Kottász, J.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 331 (1954).

[3] Z. Unters. Lebensmittel **25**, 277 (1913).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 506—512 (1956). Internal Revenue Service, Washington D. C. (USA).

[5] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 26—28 (1956). Lehr- und Forschungsanst. f. Wein-, Obst- und Gartenbau, Geisenheim a. Rhein.

ausgewaschenes Filter gibt man einige Tropfen von dem mit NaOH gegen Lackmus neutralisierten Rückstand und läßt trocknen. Die Flecken werden dann mit frisch bereiteter Ninhydrinlösung (0,2% Ninhydrin in 95% Butanol und 5% 2 n Essigsäure) besprüht. Um etwa vorhandene störende Spuren von Ammoniumverbindungen zu beseitigen, wird ein Teil der Filterproben zunächst mit 1%iger KOH-Lösung in Methanol besprüht und nach 30 min Trocknen bei 60° C mit Ninhydrinlösung. (Eine Vergleichsprobe mit Essigessenz zeigte nur bei der Ninhydrinreaktion ohne Behandlung mit alkoholischer Kalilauge eine schwache rosaviolette Färbung.) Die Ninhydrinreaktion läßt sich auch im Reagensglas durchführen. — Als weitere Reaktionen mit den auf das Filterpapier aufgetrockneten Tropfen werden erwähnt: Die Jodreaktion (beim Besprühen mit 0,01 n Jodlösung bilden sich nach dem Trocknen braune Flecken) und die Fluorescenzprobe (die Flecken zeigen unter der UV-Lampe eine hellbläuliche Fluorescenz). H. Meyer, Stuttgart

Bestimmung der Trockensubstanz in Tomatenpaste. S. H. Judd[1] vergleicht die Bestimmungsmethoden für Trockensubstanz in Tomatenpaste durch Vakuumtrocknung und durch Refraktionsmessung[2]. Verf. kommt zu dem Ergebnis, daß die refraktometrischen Werte von den durch die Vakuumtrocknung erhaltenen zum Teil stark abweichen. Dies trifft besonders für „schwere" Konzentrate zu.
H. Meyer, Stuttgart

Den Einfluß von Aminosäuren auf die Zuckerbestimmung nach M. Potterat und H. Eschmann[3] (I) bzw. H. Hadorn und T. von Fellenberg[4] (II) studierten H. Hadorn und K. W. Biefer[5]. I. Bei durch Hydrolyse reinster Saccharose gewonnenem Invertzucker verursachen Glykokoll, Alanin, Phenylanin, Valin, Tyrosin, Tryptophan und Glutaminsäure eine nur geringe Erhöhung (bis zu 1%) des Reduktionswertes. Histidin, Arginin, Cystin und Kreatinin stören jedoch stark, da bei ihrer Anwesenheit das Kupferoxydul in schwer filtrierbarer, teilweise kolloider Form ausfällt. Ähnliche Befunde ergeben sich bei Lactose. Ebenso bewirkt durch Aktivkohle und Silicagel filtriertes Caseinhydrolysat Fehler bis zu — 25%. Werden die Versuchsansätze nach dem Verfahren von Carrez geklärt, so kann die Störung durch Arginin je nach dessen Menge behoben oder wenigstens stark herabgesetzt werden. Auch wenn Caseinhydrolysat zugegen ist, erfolgt durch die Carrez-Klärung eine merkliche Besserung, jedoch kann die Störung nicht völlig ausgeschaltet werden. II. Während kleine Mengen Arginin keine Fehlresultate verursachen, bewirken andere Aminosäuren teilweise starke Abweichungen der Zuckerwerte im positiven oder negativen Sinne. Größere Mengen Histidin verhindern die Bildung von Cu_2O gänzlich. Die Arbeit enthält experimentelle Angaben und Tabellen mit zahlreichen Analysenwerten. K. Söllner

Die Bestimmung von Calciumpropionat im freigeschobenen Roggenbrot kann nach E. Drews[6] durchgeführt werden, indem man die mit Weinsäure angesäuerte

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 445—453 (1956). Public Health, Food and Drug Laboratory, Berkeley, Calif. (USA).

[2] Bigelow, W. D., H. R. Smith and C. A. Greenleaf: Tomato Products, Bulletin **27** L (Revised 1950), National Canners Association Research Laboratory, Washington, D.C.

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 312 (1954); vgl. diese Z. **150**, 40 (1956).

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **36**, 359 (1945).

[5] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 4—15 (1956). Lab. V. S. K., Basel (Schweiz).

[6] Brot und Gebäck **10**, 156 (1956).

wäßrige Brotaufschlämmung mit Wasserdampf in vorgelegte Bariumcarbonataufschlämmung destilliert. Die flüchtigen Säuren (Essigsäure und Propionsäure) werden quantitativ absorbiert. Man filtriert vom $BaCO_3$-Überschuß ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und destilliert mehrfach nach der von WIEGNER angegebenen Destillationstechnik in einer geeichten Apparatur. Die einzelnen Destillate werden mit 0,1 n Natronlauge titriert. Das Verfahren liefert für Roggenbrot und Roggenmischbrot gute Ergebnisse, eignet sich aber nicht für Pumpernickel, da dieser merkliche Mengen störender Ameisensäure enthält. A. KURTENACKER

Bestimmung der Stärke. M. KRAJČINOVIĆ und J. DJUKIĆ-JOVANOVIĆ[1] untersuchten den Einfluß von Salzsäure auf den hydrolytischen Abbau von Stärke und Stärkerohstoffen im Zusammenhang mit der quantitativen Bestimmung der Stärke. Nach 4 stündigem Kochen auf dem Wasserbad mit 8-, 2- und 1%iger Salzsäure erfolgte die quantitative Stärkebestimmung aus dem Reduktionswert der Lösung. Als Vergleichsgrößen dienten die nach den Standardmethoden von J. C. SINTNER und E. EVERS[2] ermittelten Werte. Das Resultat zeigte, daß bei der Stärkebestimmung in Maisstärke, Mais und Maisschlempe durch Verzuckerung mit Salzsäure keine Werte erhalten werden, die denen der Standardmethoden entsprechen. So bleiben bei der Hydrolyse mit Salzsäure in jedem Fall kleine Mengen Dextrin übrig, und zwar um so mehr je niedriger die Konzentration der Säure ist. Andererseits zeigt die Hydrolyse der Maisschlempe besonders deutlich den Einfluß der anwesenden Pentosane und Cellulose, die eine Erhöhung des Reduktionswertes in den Hydrolysaten hervorrufen. H. MEYER, Stuttgart

Zur Durchführung der Rohfaserbestimmung teilt V. C. MIDKIFF[3] einige Verbesserungen der früher beschriebenen Apparatur[4] mit. Beim Kochen werden Rohfaseranteile oberhalb der Flüssigkeit an die Becherglaswand gewirbelt und bleiben dort haften. Durch vorsichtiges Schwenken des Glases kann man sie wieder in die Flüssigkeit spülen, was aber zeitraubend ist, wenn man mehrere Bestimmungen nebeneinander ausführt und jedes Glas einzeln umschwenken muß. Befestigt man aber die üblicherweise benutzte Heizplattenbatterie auf kurzen kräftigen Spiralfedern, so kann man durch kreisförmiges Bewegen der im übrigen starren Anordnung alle Bechergläser gleichzeitig umschwenken. — Damit man bei Reihenanalysen, wenn die Filtration langsam vonstatten geht, die Kochflüssigkeit nicht in mehreren Anteilen in den Filtertiegel gießen muß, setzt man mittels eines Gummizwischenstücks eine 250 ml-Polyäthylenflasche, deren Boden und Hals man abgeschnitten hat, umgekehrt flüssigkeitsdicht auf den Tiegel auf, so daß die gesamten 200 ml Kochflüssigkeit auf einmal hineingeleert werden können. — Führt man von einem Vorrats- und Meßgefäß aus vorgeheizte Kochlauge durch einen Schlauch und ein Gabelstück mit einer groben und einer feinen Spitze zum Abspülen der Faserrückstände aus dem Filter in den Kochbecher, so wird die Wärme den Fingern unangenehm. Dem kann man abhelfen, indem man das gabelförmige Endstück mit den Quetschhähnen zwischen zwei hantelförmigen Holzplatten befestigt, deren Innenflächen Vertiefungen für die Rohre besitzen. F. NEUMANN

Bestimmung der Jodzahl in Nahrungsfetten. H. LAGONI und E. SAMHAMMER[5] beschreiben eine Methode zur sicheren Bestimmung der Jodzahl in Nahrungsfetten.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 350—355 (1956). Univ. Zagreb (Jugosl.)

[2] Handbuch der Lebensmittelchemie II/2, S. 919/920.

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 529—531 (1956). Agric. Exper. Station Lexington, Ky. (USA).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **33**, 140 (1950).

[5] Milchwissenschaft **11**, 132-133 (1956). Bundesforsch.-Anst. Milchwirtschaft, Kiel.

Bei der quantitativen Halogenanlagerung an die Doppelbindung der Fette müssen bekanntlich u. a. die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner konstant gehalten werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Deshalb entstanden Zuordnungen zwischen Einwaage und zu erwartende Jodzahl, die auch in den Einheitsmethoden[1] niedergelegt sind. Abgesehen davon, daß bei einem unbekannten Fett erst die Jodzahl im Vorversuch angenähert ermittelt werden muß, haftet den erwähnten Zuordnungen der Mangel an, daß bei gewissen Jodzahlwerten verschiedene Einwaagen zugelassen sind. Dies kann zu Fehlern Anlaß geben. H. Lagoni und E. Samhammer fanden nun, daß zwischen der Refraktion und dem ungesättigten Charakter eines Fettes enge Beziehungen bestehen (Abb. 1). Diese Beziehungen gelten sowohl für Butter als auch für Margarine und verschiedene andere tierische und pflanzliche Fette. Ausnahmen werden lediglich bei solchen Fetten beobachtet, die durch eine andersartige Triglyceridzusammensetzung gekennzeichnet sind. Das abgebildete Diagramm gestattet die Höhe der zu erwartenden Jodzahl aus dem Refraktometerwert angenähert vorherzubestimmen. Mit dem so ermittelten Wert und der für die Berechnung der Jodzahl aufgestellten Beziehung

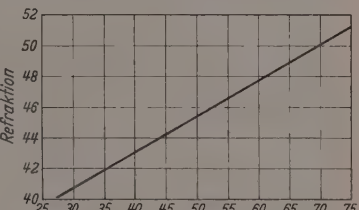


Abb. 1. Beziehung zwischen Refraktion und Jodzahl nach Lagoni u. Samhammer

$$J.Z. = (a—b)\ 1{,}269/\text{Einwaage}$$

ist es möglich, die dieser Jodzahl angemessene Einwaage zu berechnen, bei bekannter vorgelegter Halogenmenge. (a bzw. b = verbrauchte ml 0,1 n Thiosulfatlösung im Haupt- bzw. Blindversuch.) H. Meyer, Stuttgart

Zur Bestimmung unlöslicher Verunreinigungen in Käse durch Filtration bringt man nach M. G. Yakowitz[2] die Proteine und Fette nach einer Vorbehandlung mit Pankreatin durch Zugabe von Cheelox B-14[3] (lösliche Salze von Aminocarbonsäuren) in Lösung. — *Ausführung.* Man erwärmt 225 g kleingeschnittenen Käse in einem 2000 ml-Becherglas mit 800 ml Wasser auf 33—40° C, läßt 30 min stehen, rührt dann 10 min lang und stellt dabei den p_H-Wert mit gesättigter Na_3PO_4-Lösung auf 7,5 ein. Nach Zugabe des filtrierten wäßrigen Extraktes von 10 g Pankreas rührt man weitere 2 Std bei 33—40° C und hält dabei den p_H-Wert mit Na_3PO_4-Lösung zwischen 7 und 8, bis er konstant bleibt oder bis 350 ml Na_3PO_4-Lösung verbraucht sind. Den p_H-Wert bringt man anschließend mit Salzsäure auf 6 –7 und versetzt mit unverdünntem Cheelox B-14[3], bis p_H 8 erreicht ist. Nun gibt man abwechselnd Salzsäure und dann Cheelox B-14 so lange zu, bis 100 ml unverdünntes Cheelox B-14 zugesetzt sind. Jetzt wird auf p_H 7 eingestellt und die Lösung auf drei 2 l-Bechergläser verteilt und verdünnt, bis sie beinahe voll sind. Nach dem gründlichen Verrühren mit je 1,5 ml Igepon TK 32[3] läßt man über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Um den Schaum zu zerstören, wird schwach gerührt und dann der Inhalt der drei Gläser durch ein Filter S & S (amerik.) Nr. 410 gesaugt. In der Saugflasche befindet sich etwas Alkohol, um das Schäumen zu verhindern. Sollte sich das Filter verstopfen, so wird es mit Cheelox B-14 (1 + 15) und fast kochendem Wasser ausgewaschen. H. Meyer, Stuttgart

[1] Einheitsmeth. der dtsch. Gesellschaft für Fettwissenschaft C—V 11 (1953).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 532—533 (1956). Food and Drug Administration, Department of Health, Education, and Welfare, Washington 25, D. C.

[3] Antara Chemic., Div. of General Dyestuff Corp., 435 Huds. St., New York 14, N.Y.

Über eine Schnellmethode zur Bestimmung des Schalenanteils in Krabbenfleisch berichten M. Oakley und A. W. Breidenbach[1]. Die Schalen im Krabbenfleisch sind bei gewöhnlichem Licht sehr schwer vom Fleisch zu unterscheiden. Die Unterscheidung gelingt aber leicht unter dem UV-Licht. Noch einfacher und vollkommener ist das vom Verf. empfohlene Verfahren. Es beruht darauf, die Schalen anzufärben. — 57 g der Probe werden in einem elektrischen Rührer (kein Mixer!) mit ungefähr 200 ml Wasser nicht länger als 30 sec gerührt. Der Inhalt des Rührers wird in ein 600 ml Becherglas übergeführt und mit 2 ml einer 1%igen wäßrigen Alizarinrot S-Lösung versetzt. Nach 30 min gibt man den Inhalt des Becherglases auf ein Sieb (Nr. 6, 20 cm Durchmesser), um die Alizarinlösung zu entfernen. Das Sieb mit dem Rückstand wird in ein Emailbecken gebracht und mit soviel verdünnter Salzsäure (1:100) versetzt, daß alles bedeckt ist. Wenn das Fleisch und die Schalen sich gelb gefärbt haben, wird das Sieb aus dem Becken entnommen und 5 min an der Luft stehen gelassen. Dabei färben sich die Schalenteile rötlich-blau, während das Fleisch gelb bleibt, so daß die Schalen leicht aussortiert werden können. Sollte die Farbe verblassen, ehe die Schalen entfernt worden sind, so gibt man das Material nochmals in das Becken mit verdünnter Salzsäure. H. Meyer, Stuttgart

Über die Fettbestimmung in Fleisch und Fleischprodukten nach dem Verfahren von Gerber berichten M. S. Pohja, S. E. Komulainen und F. P. Nihnivaara[2]. Es wird untersucht, unter welchen Bedingungen die schnelle und einfache Fettbestimmung nach Gerber auf Fleisch und Fleischwaren anzuwenden ist, und ob damit für die Praxis Werte mit hinlänglicher Genauigkeit erzielt werden können. Bei der Untersuchung des Einflusses von Säurekonzentrationen, Temperatur und Verweilzeit im Wasserbad wurde festgestellt, daß bei Konzentrationen der verwendeten Säure zwischen 63 und 70% verschieden lange Verweilzeiten (30—60 min) im Wasserbad und verschiedene Temperaturen (65—100° C) keinen nennenswerten Einfluß auf die Ergebnisse haben. Je nach der Beschaffenheit der Probe können jedoch höhere Temperaturen die Werte erhöhen, wobei Gasentwicklung und Verkohlung auftreten können. Die Verkohlung, die besonders bei Verwendung von Eingeweiden in Würsten u. dgl. leicht eintritt, wird weder durch Verwendung einer schwächeren Säure noch durch Zusatz eines Tropfens Formalin unterbunden. Bei Zusatz von Amylalkohol vor dem ersten Bad wird stärkere Kohlebildung beobachtet, als wenn der Zusatz erst nach dem ersten Bad stattfindet. — Auf Grund der Untersuchung wird folgende *Arbeitsweise* vorgeschlagen. Die 2—3 mal in der Fleischmühle gemahlene und gut durchgemischte Probe wird in den Glaszylinder eines Käsebutyrometers von van Gulik eingewogen. Die Größe der Einwaage muß zwischen 2,3 und 2,8 g liegen. Nach Einsetzen des Zylinders in das Butyrometer gibt man 10 ml (1:1 verdünnte) Schwefelsäure (D 1,53) zu und stellt das verschlossene Butyrometer in ein Wasserbad von 65—67° C, wo es unter zeitweiligem Schütteln etwa 30—45 min belassen wird, bis sämtliche Eiweißstoffe aufgelöst sind. Dann versetzt man mit 1 ml Amylalkohol, schüttelt stark und fügt soviel Schwefelsäure zu, bis der Flüssigkeitsspiegel etwa bei dem Skalenstrich 30 steht. Nach nochmaligem 5 minutigem Einstellen in das Wasserbad zentrifugiert man 5 min mit 1000 bis 1200 U/min, bringt nochmals in das Wasserbad von 65° C und liest sofort nach der Entnahme aus dem Wasserbad ab. Späteres Ablesen gibt zu erheblichen Fehlern Anlaß, da sich die Höhe der Fettsäule schon bei der geringsten Temperaturverminderung stark verringert. Falls die Fettschicht nicht vollkommen klar ist, wird noch-

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 531—532 (1956). State Department of Health, Baltimore 18, Md. (USA).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 333—341 (1956). Genossenschaftl. Schlachthöfe, Hämeenlinna (Finnland).

mals zentrifugiert. Da die Butyrometer auf Proben von 3,00 g eingestellt sind, sind die Resultate auf diese Substanzmenge zu berechnen. — Die Werte stimmen im Durchschnitt mit den nach dem SCHMID-BONDZYNSKI-RATZLAFF-Verfahren erhaltenen Zahlen überein. Die nach dem SOXHLET-Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind um etwa 1% niedriger. H. MEYER, Stuttgart

Bestimmung von Ascorbinsäure. *Zur Bestimmung in Lebensmitteln und in biologischem Material* empfiehlt H. MOHR[1] eine Modifikation des Verfahrens von M. SCHMALL, C. W. PIFER und E. G. WOLLISH[2], mit der noch 0,5 μg Ascorbinsäure/ml bestimmt werden können, während die untere Empfindlichkeitsgrenze des ursprünglichen Verfahrens von SCHMALL u. Mitarb.[2] bei etwa 100 μg/ml liegt. MOHR ersetzt das von SCHMALL u. Mitarb. als Reagens verwendete 4-Methoxy-2-Nitroanilin durch diazotiertes Nitroanilin. Das entstandene Reaktionsprodukt wird in Isobutanol ausgeschüttelt. Das Absorptionsmaximum des Farbstoffes liegt bei 540 mμ. Im Bereich 0,5—4 μg Ascorbinsäure/ml ist das BEERsche Gesetz erfüllt. Als Anwendungsbeispiel beschreibt Verf. die *Bestimmung der Ascorbinsäure in Milchpulver*. Man löst 6 g Probe in 100 ml Wasser, fügt 15 ml 20%ige, frisch bereitete Metaphosphorsäurelösung zu und füllt mit Wasser auf 500 ml auf. Das Filtrat wird wenn nötig mit 2%iger Metaphosphorsäurelösung so weit verdünnt, daß in 100 ml höchstens 200 μg Ascorbinsäure enthalten sind. Aus der Lösung werden für die Hauptbestimmung (A), den Zusatzversuch (ZV) und Blindversuch (BV) je 95 ml in einen 200 ml-Scheidetrichter pipettiert und dort für A mit 5 ml Wasser, für ZV mit soviel Ascorbinsäurestandardlösung (50 mg Ascorbinsäure in 1 l 2%iger Metaphosphorsäurelösung) versetzt, daß der Zusatz ungefähr dem zu erwartenden Ascorbinsäuregehalt entspricht (man ergänzt mit Wasser auf 100 ml). Für BV wird mit 5 ml Dichlorphenolindophenollösung (0,2 g im Liter Wasser) versetzt, um die Ascorbinsäure zu oxydieren. Die weitere Behandlung ist für alle 3 Proben gleich. Man schüttelt jede Lösung 1 mal mit 50 ml Isobutanol und 2 mal mit je 50 ml Petroläther aus und verwirft die organischen Phasen. Je 50 ml der wäßrigen Lösungen versetzt man mit 2 ml Diazoreagens (s. u.), läßt genau 5 min stehen und extrahiert mit 30 ml Isobutanol. 25 ml der organischen Lösung werden mit 5 ml 2%iger Natronlauge geschüttelt. Das rotblaue Salz des Farbstoffes geht in die wäßrige Phase über, die Isobutanolschicht wird verworfen. Die Extinktionen der Lösungen des Hauptversuches und des Zusatzversuches werden bei 540 mμ gegen den Blindversuch gemessen. Man findet mg-% Vitamin C $= \frac{d \cdot b}{10 \cdot (a-b) \cdot c}$. Darin bedeuten a = Extinktion aus Analyse + Zusatz, b = Extinktion aus Analyse ohne Zusatz, c = Gramm Analysenmaterial, $d = \mu$ g Ascorbinsäurezusatz. — *Diazoreagens.* 400 mg o-Nitroanilin werden in 20 ml Eisessig gelöst und mit 3 n Salzsäure auf 250 ml aufgefüllt. Unmittelbar vor Gebrauch mischt man 1 ml dieser Lösung mit 1 ml 0,08%iger Natriumnitritlösung und 2 ml einer Mischung von Isbutanol-Äthanol (1:1). H. MEYER, Stuttgart

J. A. OWEN und B. IGGO[3] berichten über die *Verwendung von p-Chlormercuribenzoesäure bei der Bestimmung von Ascorbinsäure mit 2,6-Dichlorphenolindophenol* (Indophenol) zur Vermeidung der durch Thiolverbindungen u. a. hervorgerufenen Störungen. Indophenol soll zur colorimetrischen Bestimmung der Ascorbinsäure nur in Lösungen mit $p_H > 3{,}5$ angewendet werden, da es in stärker sauren Lösungen nicht stabil ist. Thiolverbindungen, Thiosulfat,

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**. 20—27 (1956); F. Hoffmann-La Roche & Co., A.G., Basel (Schweiz).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1486 (1953); vgl. diese Z. **146**, 293 (1955).

[3] Biochemic. J. **62**, 675—680 (1956). Univ. Edingburgh (Schottland).

Schwefelwasserstoff, Polyphenole u. a. stören die Ascorbinsäurebestimmung, da sie Indophenol ebenfalls zu einer farblosen Verbindung reduzieren. Ein Zusatz von p-Chlormercuribenzoesäure (CMB) verhindert aber die Reduktion des Indophenols durch fast alle genannten Stoffe durch Niederschlagsbildung. Die Reduktion durch Ascorbinsäure wird durch die Anwesenheit von CMB nicht beeinflußt. Es stört nur noch Sulfit, so daß die Methode als spezifisch zur Bestimmung von Ascorbinsäure in den meisten biologischen Stoffen dienen kann. — *Verfahren.* 3 Vol. der metaphosphorsauren Untersuchungslösung werden mit 1 Vol. CMB-Lösung (200 mg in 100 ml 0,05 n NaOH-Lösung) vermischt und nach 5—10 min Stehen durch Zentrifugieren von überschüssigem Reagens und den gebildeten unlöslichen Komplexen abgetrennt. Für die colorimetrische Bestimmung vermischt man 2 ml der überstehenden Lösung schnell mit 0,5 ml Natriumcitratlösung und 1,0 ml Indophenollösung (100 mg in 100 ml) und mißt die optische Dichte der Lösung bei 520 mμ in 30 sec-Intervallen. Vergleichskurven werden mit Hilfe bekannter Ascorbinsäurelösungen in 1,8%iger Metaphosphorsäure hergestellt, die durch Pufferung auf den p_H-Wert der Analysenlösungen eingestellt sind. HILDEGARD PLUSKAL

Für den Nachweis von o-Phenylphenol, das zur *Haltbarmachung von Citrusfrüchten* verwendet wird, stellt E. BENK[1] eine Reihe von Reaktionen zusammen. Es sind zum Teil allgemeine Phenolreaktionen. 1. Die alkoholische Lösung ergibt beim Unterschichten mit Formaldehyd-Schwefelsäure[2] oder Äthylnitrit-Schwefelsäure einen rotvioletten bzw. gelbroten Ring. Beim Umschütteln teilt sich die Färbung der ganzen Flüssigkeit mit. 2. Bromwasser erzeugt in wäßriger Lösung eine gelblichweiße Trübung. 3. Die schwach alkalisch (p_H 9—9,6) gemachte, wäßrige Lösung färbt sich mit einigen Tropfen 0,4%iger Dibromchinonchlorimidlösung blau. 4. Durch Zugabe von gesätt. Anilinwasser und einigen Tr. Natriumhypochloritlösung zur wäßrigen Lösung entsteht Blaufärbung. 5. Die Lösung in überschüssiger Natronlauge wird durch einige Tropfen diazotierter Nitranilinlösung himbeer- bis blutrot gefärbt. 6. Beim Erwärmen von wenig o-Phenylphenol mit verd. Salpetersäure entsteht eine Gelbfärbung, die mit Ammoniak orangerot wird, während das Erhitzen mit Kalilauge und Chloroform eine citronengelbe Farbe verursacht. 7. In der Siedehitze erzeugt eine Jod-Jodkaliumlösung in der mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzten wäßrigen Lösung einen himbeer- bis purpurroten Niederschlag. 8. Unterschichtet man die Lösung in Isopropanol mit der gleichen Menge Schwefelsäure und schüttelt nach 20 min, so fällt nach weiteren 20 min eine weiße Trübung oder ein ebensolcher Niederschlag aus. 9. Werden 0,2 ml 2%ige Milchsäurelösung mit 2 ml konz. Schwefelsäure 2 min erhitzt, so ergeben nach dem Erkalten 1—2 Tr. der 5%igen alkoholischen o-Phenylphenollösung rötlichbraune Farbtöne. 10. Die Lösung von o-Phenylphenol in schwach alkalischem Alkohol zeigt unter der Quarzlampe blaue Fluorescenz[3]. H. KURTENACKER

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Schnell und genau durchführbare Verfahren der Nichteisenmetallanalyse beschreiben G. BÖLTZ, H. WIEDMANN und W. KURELLA[4], wobei bezüglich der Grundlagen der Verfahren auf frühere Veröffentlichungen verwiesen wird. Es

[1] Seifen-Öle-Fette-Wachse **82**, 522 (1956).

[2] Vgl. dazu FEIGL, F.: Spot Tests, V, Vol. II, 104 (1954); LE ROSEN, A. L., u. Mitarb., vgl. diese Z. **142**, 43 (1954).

[3] COX, H. E.: Analyst **70**, 373 (1945).

[4] Metall **10**, 821—828 (1956). Fürstliche Hohenzollernsche Hüttenverwaltung Lauchertal (Hohenzollern).

handelt sich meist um komplexometrische Titrationen oder um photometrische Bestimmungen. *1. Kupfer-Cadmiumlegierungen.* Zur *Cadmium*bestimmung maskiert man Cu und Fe mit Kaliumcyanid bei p_H 10, setzt den Cadmiumcyanidkomplex mit Magnesiumkomplexonat um und titriert das freigesetzte Magnesium mit KomplexonIII-lösung und Eriochromschwarz T als Indicator. Zink wird mittitriert. — Die *Phosphor*bestimmung erfolgt in der salpetersauren, mit Permanganat oxydierten Lösung der Probe photometrisch nach dem bekannten Vanadatmolybdatverfahren. Gemessen wird mit dem Photometer Elko II (Zeiss), Filter S 42 E. — *2. Chrombestimmung in Kupfer-Chromlegierungen.* Man löst in Schwefelsäure-Phosphorsäure, oxydiert mit Überchlorsäure zu Chrom (VI) und mißt die Dichromatfarbe mit dem Elko II, Filter S 47 E. Vorhandenes Eisen wird mit Phosphorsäure maskiert. — *3. Tellurbestimmung in Kupfer-Tellurlegierungen.* Man photometriert den Tellur-Thioharnstoffkomplex. Der zugesetzte Thioharnstoff entfärbt zugleich das vorhandene Kupfer. Die Eisenfärbung unterdrückt man mit Phosphorsäure (Elko II, Filter S 38 E, Quecksilberbrenner). — *4. Aluminium- und Nickelbronzen.* a) *Aluminiumbestimmung.* Man fällt Al mit Oxychinolin, extrahiert mit Chloroform und photometriert (Elko II, Filter Hg 405, Quecksilberbrenner). — b) *Nickelbestimmung.* Man fällt bei p_H 6—7 mit Dimethylglyoxim, extrahiert mit Chloroform und photometriert mit Elko II, Filter S 38 E. — c) *Manganbestimmung.* Man oxydiert das Mangan mit Persulfat-Silbernitrat und photometriert im Elko II mit Filter S 53 E. — d) *Eisenbestimmung.* Man verwendet die Färbung mit Sulfosalicylsäure bei p_H 5—6,5 und mißt im Elko II mit Filter S 47 E. — *5. Messinge und Sondermessinge.* a) *Zinnbestimmung.* Man fällt Zinn(IV) in mineralsaurer Lösung mit Nitrophenylarsonsäure, filtriert, löst den Niederschlag in Ammoniak bei Gegenwart von Tartrat und photometriert die Lösung im Elko II mit Filter S 42 E (Glühlampe) oder Filter 405 und Quecksilberbrenner. — b) *Blei- und Zinkbestimmung.* Man titriert das Blei mit KomplexonIII-lösung, nachdem man Al, Fe, Cu, Ni und Zn mit Kaliumcyanid und Triäthanolamin getarnt hat. Nach der Titration setzt man Zink durch Zusatz von Formaldehyd in Freiheit und titriert erneut mit KomplexonIII-lösung. — c) *Fe, Ni, Al und Mn* werden wie oben beschrieben bestimmt. — *6. Bleibronzen.* a) Die Bestimmung von *Zinn* erfolgt wie oben. — b) Die *Blei- und Zinkbestimmung* führt man wie beschrieben durch, nur wird zur Verstärkung des Endpunktes der Bleibestimmung Magnesiumkomplexonat zugesetzt. — c) *Die Eisen- und die Nickelbestimmung* sind bereits beschrieben. — *7. Weißmetalle.* a) *Zinnbestimmung.* Man reduziert Sn^{IV} zu Sn^{II} mit unterphosphoriger Säure und titriert mit Jodlösung. — b) *Antimon* wird wie üblich nach Lösen der Probe in Schwefelsäure mit Kaliumbromatlösung titriert. — c) Zur *Kupferbestimmung* photometriert man den Tetramminkomplex im Elko II mit Filter S 57 E. Störende Elemente tarnt man mit Weinsäure. — *8. Sonderuntersuchungen.* a) *Bestimmung* von *Indium auf Lagermetall.* Man titriert komplexometrisch bei p_H 10. Die störenden Elemente werden entweder vorher abtitriert oder mit Kaliumcyanid getarnt. — b) Zur *Titanbestimmung in Kupferlegierungen* dient das photometrische Chromotropsäureverfahren. Die Messung erfolgt im Elko II mit Filter S 47 E. — Die eingehenden Arbeitsvorschriften sowie die Angaben über Störungen und Zeitbedarf mögen dem Original entnommen werden. H. KURTENACKER

Die Zinkbestimmung in Kupferlegierungen erfordert zunächst die quantitative Abtrennung des störenden Kupfers. Für diese Trennung eignet sich nach B. CHEW und G. LINDLEY[1] sehr gut die Chromatographie an einer Cellulosesäule nach der

[1] Metallurgia (Manchester) **53**, 45—47 (1956); English Electric Co., Ltd., Bradford (England).

Arbeitsweise von J. R. Bishop und H. Liebmann[1]. Beim Eluieren der Säule mit dem Salzsäure-Butanolgemisch geht, wie bereits früher angegeben[1], zuerst das Zink quantitativ in das Eluat, dann folgt Eisen, während Cu, Sn, Pb, Al, Ni, Mn, Co und Bi noch adsorptiv festgehalten werden; die Eisenfärbung dient gleichzeitig als Markierung. Die Methode ist für alle Arten einschlägiger Legierungen mit Gehalten von 1—40% Zink anwendbar. Die Zinkbestimmung im Eluat erfolgt komplexometrisch. Bei dieser Titration ist nach Beobachtungen der Verff. für die Erzielung eines scharfen Umschlags nicht nur der p_H-Wert der Pufferlösung von Belang, sondern auch ihr Ammoniumchloridgehalt, der nicht mehr als 1% betragen darf. Der Butanolgehalt des Eluats stört die Titration nicht; im Gegenteil, bewirkt er es erst, daß das Eisen(III)-hydroxyd den Zinkumschlagspunkt nicht verschiebt. — *Arbeitsvorschrift.* Eine oben trichterförmig erweiterte Pyrexglasröhre (Länge 300 mm, ⌀ 19 mm) behandelt man innen mit einer 2%igen Lösung von D.C. 200-Silicone (Dow Corning Corp, USA) in Tetrachlorkohlenstoff, um die Wand wasserabstoßend zu machen. Das untere, auf beiläufig 6 mm verjüngte Röhrenende trägt einen Polyäthylenschlauch mit Quetschhahn. Die Röhrenfüllung ruht auf einem Glasperlenkranz. Man präpariert nun eine rund 180 mm hohe Säule aus einem dickflüssigen Brei, der aus Cellulosepulver für Chromatographie (Whatman) und einem Gemisch von 4 Teilen Salzsäure (1 + 4) und 96 Teilen gereinigtem n-Butanol besteht. Weitere 100 ml dieses Eluierungsmittels läßt man so durchlaufen, daß die Cellulose gerade bedeckt bleibt. Dann löst man eine 0,1 g-Probe in Königswasser, gibt 1 ml 5%ige salzsaure Eisen(III)-chloridlösung zu und verdampft fast zur Trockne. Man nimmt mit wenig Lösungsmittelgemisch auf und versetzt ausreichend mit Celluloseschlamm. Nach Einbringen der Probe und Nachspülen mit höchstens 10 ml Solvens drückt man alles von oben mit einem Glasstöpsel fest. Dann eluiert man wie üblich, bis sich im Becherglas deutlich die gelbe Eisenfärbung zeigt. Das Eluat engt man auf 10—20 ml ein, kühlt es, gibt 50 ml Pufferlösung (80 ml NH_4OH [D 0,880] und 10 g NH_4Cl zum Liter aufgefüllt), 6—10 Tr. Indicator (0,5%ige wäßrige Lösung von Eriochromschwarz T, die 30% Isopropylalkohol enthält) zu und titriert mit 0,1 n Komplexon-III-lösung von der 1 ml etwa 3,20 mg Zink anzeigt. Den genauen Titer stellt man gegen eine Zinklösung (1 ml = 10 mg Zn), der man 20 ml Solvens, 5 mg Eisen und 50 ml Pufferlösung zugefügt hat. J. Suin de Boutemard

Analyse von Kupferlegierungen und Stählen. Die Möglichkeit, mit Hilfe des Barkerschen *Rechteck-Spannungspolarographen*[2] Mischungen von Elementen — im Gegensatz zur gewöhnlichen Polarographie — ohne vorhergehende Trennung zu bestimmen, benützen D. J. Ferrett und G. W. C. Milner[3] in Fortsetzung ihrer Arbeiten[4] zur schnellen und genauen *Analyse von Zink, Nickel und Blei in Cu-Legierungen* sowie *von Kupfer, Blei, Zinn und Chrom in Stählen. — Kupferlegierungen: Gleichzeitige Bestimmung von Nickel und Zink.* Man löst 125 mg Probe (mit 0,09—0,86% Ni und 1,86—4,92% Zn) in 10 ml Bromwasserstoffsäure (D 1,46) unter Erwärmen, fügt nach Abkühlen 2 ml Brom hinzu, verdampft zur Trockne (Verflüchtigung von Zinn als Bromid) und wiederholt das Eindampfen mit weiteren 5 ml HBr-Säure. Zum kalten Rückstand gibt man 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure und 5 ml Wasser, verkocht restliches Brom, verdünnt mit 5 ml H_2O und fügt tropfen-

[1] Analyst **78**, 117 (1953); vgl. diese Z. **146**, 383 (1955).

[2] Barker, G. C., and I. L. Jenkins: Analyst **77**, 685 (1952); vgl. diese Z. **140**, 45 (1953).

[3] Analyst **81**, 193—203 (1956). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, NR. Didcot, Berks. (England).

[4] Ferrett, D. J., and G. W. C. Milner: Analyst **80**, 132 (1955); vgl. diese Z. **148**, 379 (1955/56).

weise Ammoniak (D 0,88) bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Dann füllt man mit einer Lösung, die m NH_3 und 0,2 m NH_4Cl enthält, auf 100 ml auf und polarographiert 5 ml nach Zusatz von 0,1 ml gesätt. Na_2SO_3-Lösung zwischen —0,8 und —1,5 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode (GKE). Die Auswertung erfolgt auf Grund von Eichkurven. — *Blei.* Man löst 100 mg Probe (mit 0,14—0,78% Pb) in 10 ml bleifreier Salzsäure (D 1,16) und verdampft unter Hinzufügen von jeweils 5 ml bromgesätt. Salzsäure zweimal zur Trockne (Verflüchtigen von Sn), löst den Rückstand in 5 ml 60%iger Perchlorsäurelösung + einigen Tropfen Salpetersäure (D 1,42) und engt bis zur Entwicklung weißer Nebel ein. Dann fügt man zur Komplexbindung von Cu 25 ml eines Gemisches, das 2,4 m an KCN, 8 m an NaOH und 40%ig an Na_2SO_3 in Lösung ist, hinzu, verdünnt auf 100 ml und polarographiert 5 ml zwischen —0,7 und —1,2 V gegen die GKE. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe eines Eichzusatzes. (Wegen der großen Empfindlichkeit der Methode können die angegebenen Mengen auf $^1/_{10}$ reduziert werden). — *Stahlanalyse*: *Kupfer.* Man löst 100 mg Stahl (mit 0,06—0,49% Cu) in 10 ml Salzsäure (1 + 1), fügt 3 ml Salpetersäure (D 1,42) und 2 ml 60%ige Perchlorsäure hinzu, verdampft 2mal unter Hinzufügen von Wasser bis zur Bildung weißer Nebel, kühlt ab, versetzt mit 10 ml Salzsäure (D 1,16) und verdünnt mit H_2O auf 100 ml. 5 ml davon werden mit N_2 entlüftet und zwischen —0,15 und —0.35 V gegen die GKE polarographiert (Eichzusatz). — *Blei.* Man verfährt wie bei Cu angegeben; wegen der heterogenen Natur bleihaltiger Stähle sind jedoch 1 g-Einwaagen (Auffüllen auf 1 l) zu verwenden. — *Zinn.* Man löst 100 mg Stahl (mit 0.0005–0,26% Sn) in 50 ml Salzsäure (D 1,16), füllt mit H_2O auf 100 ml auf, entlüftet 5 min mit N_2 und polarographiert zwischen —0,2 und —0,6 V gegen die GKE (Eichzusatz). Blei stört. — *Chrom* (als Chromat). Man versetzt 100 mg Probe (mit 0,20—3,07% Cr) mit 3 ml 10m Schwefelsäure + 3 ml Wasser, erwärmt nach der ersten Reaktion unter Hinzufügen von 2—3 Tropfen Salpetersäure (D 1,42), um ungelöste Carbide zu zersetzen. Dann wird bis zur Bildung weißer Nebel abgeraucht (wenn nötig unter Zusatz weiterer H_2SO_4) und mit H_2O auf 10 ml verdünnt. Zu 1 ml gibt man tropfenweise 10 m Natronlauge bis zum Auftreten einer Fällung, dann 0,1 ml 10m Schwefelsäure, 2 ml 1,5%ige $(NH_4)_2S_2O_8$- und 1 Tropfen 0,15%ige $AgNO_3$-Lösung. Nun kocht man 15 min, fügt weitere 0,4 ml 10m Schwefelsäure hinzu, engt auf 2 ml ein (Verkochen von überschüss. Persulfat), setzt 1 Tropfen Salzsäure (D 1,16) hinzu und erwärmt, um etwa gebildetes Permanganat zu zerstören. Nach Abkühlen werden zur Komplexbindung von Fe unter Rühren 7,5 ml einer Lösung, die 12m an Natronlauge und 8%ig an Mannit ist, eingegossen; es wird auf 10 ml aufgefüllt und zwischen —0,4 und —0,8 V gegen die GKE polarographiert (Eichzusatz). NELLY KONOPIK

Quantitative spektrochemische Bestimmung der Beimengungen in binären Messinglegierungen. Da das intensive Verdampfen des Zinks einen instabil brennenden Lichtbogen erzeugt, haben L. N. FILIMONOV und A. I. ESSEN[1] die Messingproben in Salpetersäure gelöst, eingedampft und (20 min bei 600° C) verglüht, das erhaltene Oxyd zu Pulver zerrieben und zu Briketts gepreßt. Die Vergleichproben wurden ebenso behandelt, sie erhielten jedoch Zusätze von CuO, As_2O_3, Sb_2O_4 und SnO_2 im Verhältnis 100:1:1:1 (auf Metall berechnet) sowie von Fe, Pb und Bi. Es wurde ein Gleichstrombogen von 5,8 A verwendet. Die Apparatur bestand aus einem Quarzspektrographen mittlerer Dispersion, die Aufnahmen konnten (nach einer gewissen Anfangsbrennzeit) bei Fe, Pb und Sn recht lange belichtet werden, sie wurden mit dem Mikrophotometer MF-2 ausgemessen. Die obere Elektrode bestand aus einem reinen Cu-Stab, die Fassung der Elektroden wurde wasser-

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) 22, 426—435 (1956) [Russisch]. Staatl. Inst. f. Gewinn. Herstell. Buntmetallen.

gekühlt. Bei Verwendung metallischer Stäbe (an Stelle der Oxydbriketts) war die Empfindlichkeit der Bestimmung von Pb und Fe genügend, bei den übrigen Beimengungen reichte sie nicht aus. Bei Auswahl geeigneter Linien (unter Vergleich mit der Grundstrahlung) konnten folgende Empfindlichkeitsgrenzen (beim Verglühen der Oxyde) erreicht werden: Fe 0,005—0,17, Pb 0,004—0,10, Bi 0.0004—0,01, Sb und As 0,001—0,03, Sn 0,001—0,008%. Die relative mittlere quadratische Abweichung einzelner Bestimmungen betrug ± 15% (es werden 3 Ursachen für diese große Abweichung namhaft gemacht). Bei Verwendung metallischer Stäbe waren die Abweichungen etwas geringer: ± 7—10%. Im allgemeinen reichte eine einzige Serie Vergleichsproben aus, da die Eichkurven bei Schwankungen im Zn-Gehalt von 5—40% und Cu 60—95% keine bedeutenden Verschiebungen der Eichkurve verursachten, hingegen erfolgten solche Verschiebungen bei Zusatz von 5% SiO_2.

A. v. Wilpert

Spektralanalyse bleihaltiger Messinge. Ja. P. Belkevič[1] hat 20 Messingproben mit verschiedenem Cu- und Zn-Gehalt angefertigt; 16 davon erhielten eine Beimengung von Pb. Die Untersuchung erfolgte im Wechselstrombogen mit dem Quarzspektrographen ISP-22 und Mikrophotometer MF-2. — Es ergab sich, daß die Beimengung von Pb auf die Bestimmung des Zn nicht störend wirkt, hingegen verzerrte ein steigender Zn-Gehalt die Pb-Werte auf den Eichkurven. Durch ein rechnerisches, ein graphisches Verfahren oder mit einer zusätzlichen Skala kann dieser Einfluß eliminiert werden und in 20 min können Zn und Pb mit einer Genauigkeit von etwa 2—2,5 % bestimmt werden. Die analytischen Linienpaare waren Zn 3072,06—Cu 3073,80 und Pb 2878,31—Cu 2882,93 Å. A. v. Wilpert

Zur Bestimmung von Beryllium in Legierungen empfehlen V. G. Gorjušina und T. A. Arčakova[2] das Verfahren von R. Airoldi[3], das auf der Fällung als $BeNH_4AsO_4$ und jodometrischer Bestimmung des Arsenats beruht. Störende Fremdelemente können nach den Versuchen von Gorjušina und Arčakova mit Trilon B (Äthylendiamintetraacetat) maskiert werden. Bei nicht zu großem (2—3 ml) Überschuß an Trilonlösung liegen die relativen Fehler unterhalb 1%, sogar im Beisein von 6 Äquivalenten Al auf 1 Äquiv. Be (200 mg Al_2O_3: 50 mg BeO). Erst ab 250 mg Al_2O_3 steigt der Fehler auf + 3,6%; kein anderes Verfahren erreicht eine so vollständige Trennung. Im Beisein von Phosphaten fällt Be zum Teil als Phosphat aus, wodurch bei P_2O_5-Gehalten über 6% (im BeO) Verluste von 1% und mehr Be entstehen. — *Ausführung.* Man löst 0,5 g Legierung (Bronze) in 15—20 ml Salpetersäure (1:1), verdünnt auf 40—50 ml, fügt 10 g Ammoniumnitrat, 5 g Natriumarsenat und 22 ml [bei hohem Be-Gehalt (Einwaage 0,25 g) genügen 12 ml] einer 15%igen Trilon B-Lösung zu und neutralisiert mit Ammoniak (1 : 1) bis zur bleibenden Trübung. Nach Zugabe von 20 ml 15%iger Ammoniumacetatlösung kocht man 2—3 min, läßt einige Minuten bis zum Kristallinwerden an einem warmen Ort stehen, kühlt, filtriert, wäscht mit 1%iger Ammoniumnitratlösung bis zum Verschwinden der Arsenatreaktion mit $AgNO_3$, löst vom Filter in heißer Salzsäure (1 : 3) und wäscht mit Säure nach (Gesamtvolumen ~ 150 ml). Nach dem Abkühlen werden 5 g KJ zugesetzt und nach 5 min wird das ausgeschiedene Jod langsam (da die Lösung stark sauer ist) mit 0,1 n Thiosulfatlösung (am Ende unter Stärkelösungszusatz) titriert. A. v. Wilpert

Eine photometrische Methode zur Magnesiumbestimmung mit Eriochromschwarz T in Zink und seinen Legierungen hat H. Pohl[4] ausgearbeitet. Das in

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **22**, 435—438 (1956) [Russisch.]

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 532—535 (1956) [Russisch].

[3] Ann. Chimica **43**, 15 (1953); vgl. diese Z. **142**, 376 (1954).

[4] Metall **10**, 709—711 (1956). Bundesanst. f. Materialprüf., Berlin-Dahlem.

Lösung befindliche Magnesium bildet bei p_H 10,6 mit dem Reagens einen rotgefärbten wasserlöslichen Komplex. Die störenden Begleitelemente werden durch Oxinfällung und der Oxin-Überschuß durch eine Chloroform-Extraktion entfernt. — *Ausführung.* Man löst 0,2 g Probe in einem 250 ml-Polyäthylenbecher in 2 ml Salzsäure (1, 12) und einigen Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Man nimmt mit 1 ml Salzsäure (1, 12) und 5 ml Wasser auf, verdünnt auf etwa 150 ml und stellt mit 50%iger Natriumacetatlösung auf p_H 4,9 ± 0,2 ein. Nun gibt man 25 ml 5%ige methylalkoholische Oxinlösung zu und läßt 30 min bei 60—80° C auf dem Wasserbad stehen. Anschließend filtriert man heiß über ein 12,5 cm-Filter und wäscht mehrere Male heiß aus. Das abgekühlte Filtrat wird in einer 500 ml-Schüttelbirne aus Jenaer Glas durch je 2 min langes Schütteln mit 4 × 20 ml und 4 × 10 ml Chloroform vom Oxin-Überschuß befreit. Die extrahierten wäßrigen Phasen werden mit 30 ml Pufferlösung [450 ml 25%iges NH_4OH (mit bidest. H_2O angesetzt) + 10 g NH_4Cl werden auf 500 ml aufgefüllt; p_H 11,4 ± 0,1] und 5 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung versetzt; der p_H-Wert wird mit Ammoniak auf 10,6 ± 0,1 eingestellt (Volumen etwa 430 ml). Diese Lösung wird in einen 500 ml-Meßkolben übergespült, aus einer geeichten Vollpipette mit 20 ml Reagenslösung (0,25 g Eriochromschwarz T in Methanol zu 500 ml gelöst; gut verschlossen 2 bis 3 Monate haltbar) versetzt und zur Marke aufgefüllt. Man photometriert die rote Färbung innerhalb 30 min bei 546 mμ in 40 mm Schichtdicke gegen einen Chemikalienblindansatz, der mehr blaurot gefärbt ist und mit Ausnahme des Oxinzusatzes sämtliche Arbeitsgänge, auch das Ausschütteln mit Chloroform durchlaufen hat. Eine Einmeßkurve wird mit je 0,2 g Reinstzink und steigenden Mengen Magnesiumtestlösung (25 μg Mg/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und reicht von 0—150 μg Mg. Die Färbung befolgt für den Bereich das Lambert-Beersche Gesetz. Das Absorptionsmaximum für den Mg-Farbstoffkomplex liegt bei 560 mμ, für den Farbstoff allein bei 610 mμ. Der Analysenfehler beträgt max. 10% vom Sollwert. H. Pohl

Der Kohlenstoffgehalt von Zink und Zinklegierungen ist Gegenstand neuer Untersuchungen von J. Fischer und W. Schmidt[1]. Zur Bestimmung verwendet man die früher[2] beschriebene Apparatur. Der Sauerstoff wird durch Durchleiten durch 2 n Schwefelsäure mit Wasserdampf gesättigt und die Verbrennung bei 1000° C in einem Gasstrom von 300 ml/min durchgeführt. Dabei spielt die Form, in der das Zink eingebracht wird, keine Rolle. Bei 1000° C setzt die Verbrennung nach 1—3 min ein und ist in 5—20 sec beendet. Das entstehende ZnO setzt sich in lockerer Form im Verbrennungsrohr ab und stört nicht. Die Oberfläche des zu prüfenden Zinkmetalls wird von der Analyse durch Beizen gereinigt. Man behandelt Zink oder Cu-arme Zinklegierungen 1 min lang mit einer Blankbeize (100 ml 70%ige Chromsäure + 30 ml konz. Salzsäure) bei Zimmertemperatur. Kupferhaltiges Zink mit über 1% Cu beizt man besser 1—2 min mit einer Flüssigkeit, die 50 g CrO_3 in 50 ml Wasser und dazu 50 ml Salpetersäure (D 1,4) enthält. Nach kurzem Spülen beizt man 1 min mit der oben angegebenen 70%igen Chromsäurelösung nach. Die Beizlösungen dürfen höchstens eine Temperatur von 40° C haben. — Die Erfassungsgrenze der Methode beträgt 1 μg C. — Zahlentafeln zeigen, daß man in verschiedenen Zinksorten C-Gehalte vom 2—21 g C/t findet. Bei Feinzinklegierungen schwankt der C-Gehalt zwischen 4 und 11 g C/t. H. Kurtenacker

---

[1] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **9**, 322—323 (1956). Univ. und Metallgesellschaft Frankfurt/Main.

[2] Fischer, J., und W. Schmidt: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 8, 529 (1955); **9**, 25, 284 (1956); vgl. diese Z. **151**, 126, 127 (1956); **154**, 192 (1957).

Die Bestimmung von Cadmium in Rohzink und Woodscher Legierung führt W. D. Nordling[1] gravimetrisch mit 2-(o-Hydroxyphenyl)-benzoxazol nach einem etwas abgeänderten Verfahren von J. L. Walter und H. Freiser[2] durch. 2 ml einer 0,2%igen, alkoholischen 2-[o-Hydroxyphenyl]-benzoxazollösung entsprechen etwa 1 mg Cadmium. Ein 25%iger Überschuß des Reagenses muß bei der Fällung angewendet werden. — *Arbeitsweise für Rohzink.* Eine ungefähr 4,5 mg Cd enthaltende Probemenge wird in möglichst wenig Salpetersäure (1:1) gelöst. Nach Verkochen der Stickoxyde gibt man für 1 g Einwaage 6 g Ammoniumcitrat hinzu, verdünnt mit Wasser zu 175 ml und versetzt nach Zugabe von 5 Tropfen 1%iger, alkoholischer Thymolphthaleinlösung mit 40%iger Natronlauge bis zum Auftreten einer Blaufärbung. Man filtriert und wäscht den Rückstand 5 mal mit je 10 ml dest. Wasser aus. Zu dem auf 250 ml verdünnten Filtrat gibt man 100 ml Äthanol, welches 1 Tropfen Ammoniak (1:1) enthält, und erwärmt auf 60° C. Nach Zugabe der erforderlichen Menge Reagenslösung läßt man unter gelegentlichem Umrühren 1 Std abkühlen und saugt dann durch einen Glasfiltertiegel ab. Man wäscht zuerst mit 50 ml Äthanol (1:1), welchem 1 Tropfen Ammoniak (1:1) zugesetzt wurde, dann mit 50—75 ml Wasser und schließlich mit Aceton. Nach 2-stündigem Trocknen bei 60° C bringt man den Niederschlag zur Wägung. Der Umrechnungsfaktor auf Cadmium beträgt 0,2109. — *Arbeitsweise für* Woodsche *Legierung.* Die Auflösung von 0,35 g Probe in 10 ml Salzsäure (1:1) und 5 ml Salpetersäure (1:1) wird in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit Wasser aufgefüllt. Einen aliquoten Teil von 10 ml versetzt man in einem 250 ml-Becherglas mit 3 g Ammoniumcitrat, verdünnt zu 175 ml und stellt gegen Thymolphthalein mit 40%iger Natronlauge deutlich alkalisch. Nach Filtrieren und Auswaschen des Rückstandes verdünnt man das Filtrat zu 250 ml, versetzt mit 100 ml Äthanol und nach gutem Durchmischen nochmals mit 40%iger Natronlauge bis zur Blaufärbung. Anschließend fügt man bei 60° C 12—13 ml Reagenslösung hinzu und behandelt weiter wie bei Zink. — Beleganalysen für Gehalte von 0,066 — 0,560% Cd in Rohzink zeigen, daß die relativen Fehler mehrere Prozente betragen. H. Garschagen

Flammenphotometrische Bestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen. S. Ikeda[3] stellte Untersuchungen an über den Einfluß von Lösungspartnern auf die flammenphotometrische Bestimmung des Magnesiums bei 371 mμ mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU mit Flammenzusatzgerät Type 9200. Zur Anregung diente die Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme (H_2-Druck 0,28 at, O_2-Druck 1,75 at). Aluminium bewirkt in Konzentrationen über 0,003 g Al/ml einen starken Abfall der Mg-Emission, bei Al-Konzentration über 0,01 g Al/ml bleibt aber die erniedrigte Mg-Emission konstant. Der Einfluß des Kupfers ist im Gesamtverlauf ähnlich. Bis zu einer Konzentration von etwa 100 μg Cu/ml sinkt die Mg-Emission, um über 300 μg Cu/ml vom Cu-Gehalt unabhängig zu werden. Über 3 mg Cu/ml steigt die Untergrundemission. Eisen über 100 μg Fe/ml und Mangan über 20 μg/ml stören. Die Einflüsse von Cu, Fe und Mn werden aber praktisch vollständig ausgeschaltet, wenn gleichzeitig ein Überschuß an Aluminium zugegen ist. Die Mg-Emission ist dann die gleiche wie in Abwesenheit der Störelemente. Salzsäure bis zur Konzentration 2 n stört nicht, während Schwefel- und Salpetersäure eine Erniedrigung der Lichtintensität bewirken. — *Arbeitsweise.* Man löst 1 g Probe in 15 ml Salzsäure (1:1), oxydiert wenn nötig tropfenweise mit Salpetersäure und füllt auf 100 ml auf. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine 0,2 n salzsaure Lösung von 50 μg Mg/ml

[1] Chemist-Analyst **45**, 44—45 (1956). Grinnell Corp., Providence, Rhode Island.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 984 (1952); vgl. diese Z. **138**, 438 (1953).

[3] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **7**, 9—13 (1956). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals.

und 0,01 g Al/ml. Außerdem bestimmt man die Untergrundkorrektur mit einer 0,2 n salzsauren Lösung von 0,01 g Al/ml und beachtet sie bei der Berechnung. — Die Resultate der Analyse stimmen in Aluminiumlegierungen mit 0,4—2% Mg, die Eisen, Kupfer und Mangan oder nur 2 der genannten Elemente in mäßigen Konzentrationen enthalten, auf 10% relativ überein. Die Bestimmung ist in 30 min durchzuführen. H. KURTENACKER

Halbquantitative spektrochemische Siliciumanalyse. Um eine um 2 Zehnerpotenzen erhöhte Nachweisempfindlichkeit für Spuren von Al, Ca, Cu, Mg, Ti und Zn in Silicium zu erzielen, reichern P. H. KECK, A. L. MACDONALD und J. W. MELLICHAMP[1] diese Elemente durch eine Vakuumdestillation an. Die zu untersuchende Siliciumprobe wird mit einer Wolframklammer in einem Quarzgefäß gehalten. Bei einem Druck von $< 10^{-4}$ mm Hg wird dann die untere Spitze der Probe durch Hochfrequenzinduktion (5 kW) bis zum Schmelzpunkt erhitzt. Der Strom wird dabei so reguliert, daß die Tropfengröße konstant bleibt. Wenn sich in dem unteren Teil des Quarzgefäßes ein Niederschlag von mehreren Milligrammen angesammelt hat, wird die Verdampfung abgebrochen, der untere Teil des Quarzgefäßes abgetrennt und mit einem Schaber aus reinem Graphit der Niederschlag in eine vorbereitete Graphitelektrode gestopft. Was an Niederschlag auf dem Gefäß zurückbleibt, wird anschließend mit Seife abgewaschen. Das Gewicht des Gesamtniederschlags (meist 0,5—3 mg) wird durch Wägen des Gefäßes vor und nach Entfernen des Niederschlages bestimmt. Da der spezifische Widerstand von Silicium bei Zimmertemperatur sehr hoch ist, muß die Probe erst vorgeheizt werden, damit sie durch Hochfrequenzinduktion weiter erhitzt werden kann. Zu diesem Zweck bringen die Verff. am oberen Ende der Probe eine Tantalmanschette an, so daß die Probe von dort her vorgewärmt wird. — Der Niederschlag wird in einem 10 A-Gleichstromdauerbogen anodisch verdampft und das Spektrum im Bereich von 2200—4400 Å aufgenommen. Auf den gleichen Film werden als Standardproben noch die Spektren von abgewogenen Siliciumproben, deren Elementkonzentrationen nach C. E. HARVEY[2] halbquantitativ bestimmt sind, aufgenommen, sowie das Spektrum von 1 mg der nicht angereicherten Probe. Unter der Voraussetzung, daß aus dem geschmolzenen Siliciumtropfen ein Element vollständig herausdestilliert ist, kann sein Gehalt in der Probe errechnet werden. Ein Vergleich der Siliciumlinien im Spektrum der angereicherten Probe mit denen der abgewogenen Standardproben ergibt das Gewicht der zur Analyse herangezogenen Substanz und damit einen Korrekturfaktor für die ermittelten Elementkonzentrationen. Um den Gehalt in der Ausgangsprobe zu ermitteln, benötigt man nur noch das Gewicht des geschmolzenen Siliciumtropfens, das aus den geometrischen Abmessungen bestimmt wird. — Die Nachweisgrenzen liegen für die Elemente Aluminium, Calcium, Kupfer und Magnesium bei 0,01 ppm und für Titan und Zink bei 0,1 ppm.

F. ROSENDAHL

Die photometrische Antimonbestimmung mit Rhodamin B in Zinn und Zinn-Bleilötmassen ohne vorhergehende Abtrennung des Zinns oder Bleis wird von W. C. COPPINS und J. W. PRICE[3] beschrieben. Nach einer Besprechung der bisherigen Verfahren geben die Verff. folgende *Arbeitsvorschrift*: 0,5 g Probematerial

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 995—996 (1956). Signal Corps Engng. Labs., Fort Monmouth, N. J. (USA).

[2] HARVEY, C. E.: Method of Semi-Quantitative Spectrographic Analysis. Applied Res. Labs., Glendale, Calif., 1947.

[3] Metallurgia (Manchester) **53**, 183—184 (1956). Tin Res. Inst., Greenford, Middles. (England).

werden in 10 ml konz. Schwefelsäure gelöst, mit 30 ml Wasser verdünnt (gut kühlen), mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml davon werden vorbeugend mit 0,5 ml frischer 1%iger Natriummetabisulfitlösung versetzt (etwa anwesendes Sb^{IV} läßt sich nicht oxydieren) und auf unter 25° C abgekühlt. Das Sb^{III} wird nun mit 3 ml Cer(IV)-sulfatlösung [3,3 g $Ce(SO_4)_2$ in 100 ml n Schwefelsäure] zum Sb^{V} oxydiert und das überschüssige Cersulfat mit 0,5 ml frischer Hydroxylaminhydrochloridlösung (1%ig) reduziert. Man bringt auf 60 ml und extrahiert das Sb^{V} mit 10 ml Isopropyläther (30 sec Schütteldauer). Man wäscht die Ätherphase zweimal mit je 2 ml n Salzsäure, läßt ab und versetzt schließlich mit 2 ml Rhodamin B-Lösung (0,02 g in 100 ml n Salzsäure). Die wäßrige Phase muß nach dem Schütteln noch rot gefärbt sein! Gemessen wird bei 550 mμ. Die Eichkurve wird mit reinem Antimon ebenso aufgestellt. Das Verfahren ist für Sb-Gehalte von 0,001—0,025% geeignet. Größere Gehalte erfordern entsprechend eine kleinere Einwaage bzw. einen kleineren aliquoten Anteil der Lösung, der mit Salzsäure (1:1) auf 10 ml gebracht wird. Arsen stört etwas, doch kann ein 100facher Überschuß hingenommen werden. Die Methode ist an Zinneichproben (NBS) überprüft worden. Die Ergebnisse sind gut. H. Specker

Zur Sauerstoffbestimmung in Titan, Zirkonium und Molybdän modifizieren R. S. McDonald, J. E. Fagel jr. und E. W. Balis[1] die *Eisenbad-Vacuumschmelzmethode*[2]. In einem Graphittiegel wird Eisen induktiv (10 kW, 500 kHz) geschmolzen. Bei 1800° C löst man das zu untersuchende Metall in der Schmelze auf. Dabei setzt sich der gesamte Sauerstoff der Probe mit dem Kohlenstoff des Eisenbades zu Kohlenoxyd um, das man bei 300° C über Kupferoxyd zu Kohlendioxyd verbrennt. Es wird mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, während nicht kondensierte Gase durch die Vakuumpumpen entfernt werden. Dann verdampft man das Kondensat beim Schmelzpunkt von Methanol und mißt den Druck des auf ein bestimmtes Volumen expandierten Kohlendioxyds mit einem McLeod-Manometer. — Die Verwendung eines Eisenbades ist erforderlich, weil Metalle wie Titan, Zirkonium und Molybdän selbst nur langsam Kohlenstoff auflösen; außerdem sinkt der Schmelzpunkt der Probe durch die Legierung mit Eisen. Die Methode ist vielseitig anwendbar; nachteilig ist nur, daß die Schmelze bei einer Badtemperatur von 1800—1900° C nach 1–2 Std infolge hoher Graphitaufnahme (10–12%) erstarrt. Ist aber die Schmelze zu zäh, so lösen sich die Proben nur unvollständig auf, und man erhält Unterwerte. Man hilft sich dadurch, daß man zugleich mit der Probe 1—3 g Stahl bekannten Sauerstoffgehalts zugibt, der nachher in Abzug gebracht wird. Die Getterwirkung von Filmen, die sich aus verdampftem Metall bilden, wird durch Zusatz von 1—2 g Zinn unterdrückt, das deren aktive Oberfläche überzieht. Die Proben werden durch eine Quecksilbersperrschicht eingeschleust. Der Tiegel ist mit einer Schicht feinsten Graphitpulvers gegen Wärmestrahlung isoliert und befindet sich in einem luftgekühlten Quarzofen. Das erforderliche Hochvakuum wird, wie üblich, mit Quecksilberdiffusionspumpen und Vorpumpe erzeugt. — Für Titan und Zirkonium geht man von 0,25 g, für Molybdän von 1 g aus. Die Proben werden sorgfältig von Oxydhäuten befreit. Eine Vorschrift für das Ausgasen der Apparatur wird angegeben. Mit einer geeichten Stahlprobe ermittelt man vorweg den Blindwert und nach der Analyse mit einer zweiten, ob das Bad bei der Bestimmung alles Gas abgegeben hat. Das starke Spratzen beim Einbringen der Titanproben unterbleibt, wenn man die Temperatur zunächst auf 1600° C herabsetzt.

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1632–1636 (1955). General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA).

[2] Stanley, J. K., J. v. Hoene und G. Wiener, Analyt. Chemistry **23**, 377 (1951); vgl. diese Z. **134**, 452 (1951/52).

Ergänzend hat W. H. Smith[1] im selben Institut Eisenbäder metallographisch untersucht, die 2 Std lang auf 1800 bzw. 2000° C gehalten wurden. Die Schliffbilder der Schmelzen lassen erkennen, daß sich gerade an der Oberfläche reichlich Graphitflocken ausscheiden, die das Bad dort besonders zähflüssig machen, so daß weder die Probe richtig in die Schmelze einsinken noch das gebildete Gas entweichen kann. Man sollte darum keinesfalls mit der Temperatur über 1800° C hinausgehen.

J. Suin de Boutemard

Titan und Titanlegierungen. *Zur Bestimmung von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff* in *metallischem Titan* untersuchen H. Gotô, S. Suzuki und A. Ônuma[2] die Eignung der Vakuumschmelzmethode und der Chlorierungsmethode. — Für die *Vakuumschmelzmethode* verwenden die Verff. ein Schmelzbad von Eisen, da sich ein Zinnbad als ungeeignet erwies. 10—15 g Eisen werden in dem Graphittiegel der Apparatur bei 1900° C geschmolzen, bis die Gasabgabe in 30 min unter 0,1 ml gesunken ist. Dann erniedrigt man die Temperatur auf 1500° C, fügt die Titanprobe hinzu, bringt erneut auf die Analysentemperatur und setzt das Schmelzen fort, bis der Gasdruck innerhalb der Apparatur der gleiche ist wie vor der Zugabe der Probe. Das extrahierte Gas analysiert man im Orsatapparat auf CO, CO_2, H_2 und N_2. Nach den mitgeteilten Analysenbelegen ist die Methode zur Bestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff gut geeignet, während sie bei der Stickstoffbestimmung versagt. — Zur Durchführung der *Chlorierungsmethode* vertreibt man die Luft aus der Apparatur durch Stickstoff, erhitzt auf die Temperatur der Chlorierung des Titans, vertreibt nach Beendigung der Reaktion das Chlor wieder durch Stickstoff und bestimmt im nichtflüchtigen Rückstand im Schiffchen das Titan, woraus man den Sauerstoffgehalt der ursprünglichen Probe errechnet. Die erhaltenen Sauerstoffwerte stimmen gut mit denen der Vakuumschmelzmethode überein, wenn man mit einem Gemisch von 5 ml Chlor/min und 20—30 ml Stickstoff/min bei 300—350° C chloriert.

H. Kurtenacker

Nach M. Codell und G. Norwitz[3] erfolgt die *Bestimmung von Wasserstoff in Titan und Titanlegierungen* am einfachsten durch Verbrennen der Probe im Sauerstoffstrom mit Blei als Flußmittel. Die Heftigkeit der Reaktion nötigt dazu, in die Reaktionsröhre noch ein Quarzrohr einzusetzen, das auf Tonfüßen ruht. Das gebildete Wasser wird von Anhydron (Magnesiumperchlorat) absorbiert und ausgewogen. Ein Blindwert wird in Abzug gebracht. Die Analysenwerte stimmen mit denjenigen der Vakuumschmelzmethode gut überein. Mit dem Verbrennungsverfahren lassen sich Gehalte zwischen 0,005 und 1% Wasserstoff in etwa $^1/_2$ Std bestimmen. — In der *Apparatur* (maßstäbliche Skizze im Original) geht der Sauerstoff aus der Bombe durch eine Schwefelsäurewaschflasche und ein langes, mit Kupferoxyd gefülltes Rohr, sodann über Ascarit (Natronkalk-Asbest) und Anhydron zur Reaktionsröhre. Der dort gebildete Wasserdampf wird nach Passieren einer heißen Kupferoxydschicht in einer kleinen Anhydronsammelröhre, die beiderseits mit Hähnen verschließbar ist, quantitativ absorbiert. Um eine Eindringen von Luftfeuchtigkeit bei zeitweiligem Unterdruck zu verhindern, schließt sich ein Schutzturm an, der Schichten von Anhydron, Ascarit und Calciumchlorid enthält. Alle Rohrverbindungen, die sich bei Bedienung der Apparatur erwärmen, bestehen aus Glasschliffen. Das Quarzrohr und die Tonfüße glüht man vor dem Einsetzen 2 Std lang bei 1100° C aus und läßt sie im Exsiccator erkalten. — Zur Durchführung der

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1636—1637 (1955).

[2] Sci. Rep. Inst. Res. Tôhoku Univ., Ser. A **8**, 23—30 (1956). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 106—110 (1956). Pitmann-Dunn Labs., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA).

Analyse läßt man zunächst Sauerstoff langsam durch die Apparatur strömen, bringt mit Elektroöfen die erste Kupferoxydschicht auf 750° C, die Reaktionsröhre auf 900° C und dreht den Mékerbrenner unter der zweiten Kupferoxydschicht voll auf. Die Probe (normalerweise 5 g mit Zuschlag von 8 g analysenreinem Blei) entfettet man vor dem Einwägen mit Tetrachlorkohlenstoff, trocknet sie bei 70° C und verbrennt sie schließlich binnen 5 min im lebhaften Sauerstoffstrom, wobei die oben angegebenen Temperaturen erforderlich sind. Nach Verlauf von 15 min kann man das Absorptionsröhrchen ausbauen. Von der Auswaage ist ein Blindwert abzuziehen. Die genaue Bedienungsvorschrift und Hinweise auf Fehlerquellen gibt das Original.

J. Suin de Boutemard

Für die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Titan und Titanlegierungen entwickeln R. B. Nunemaker und S. A. Shrader[1] eine Mikroverbrennungsapparatur. Das Titan, welches in einem Schmelzmittel aus Eisen, Kupfer und Zinn eingebettet ist, wird im Sauerstoffstrom auf 1200° C erhitzt. Die entweichenden Gase, H_2O und CO_2, werden mit Magnesiumperchlorat bzw. Ascarite absorbiert und gewogen. — Der Sauerstoff wird zunächst zur Reinigung durch konz. Schwefelsäure und über festes Natriumhydroxyd geleitet und anschließend durch ein mit Kupferoxyd, platiniertem Asbest und Silberwolle gefülltes Rohr, welches auf 600° C erhitzt wird. Die 7 cm lange Silberschicht findet sich nur zur Hälfte im Ofen. Darauf folgen noch 2 U-Rohre mit Ascarite und 2 mit Magnesiumperchlorat. Im Verbrennungsrohr aus Quarz befinden sich in einem Alundum (Al_2O_3)-Schiffchen 0,5 g der Probe, gemischt mit 0,5 g Eisenspänen und 0,3 –0,5 g einer Kupfer-Zinnlegierung. Die entweichenden Verbrennungsgase streichen durch ein Rohr mit der gleichen Füllung, wie sie zur Reinigung des Sauerstoffs verwendet wird und welches ebenso erhitzt wird. Dann folgen die beiden Absorptionsröhrchen für Wasser und Kohlendioxyd und am Ende ist das System durch ein mit Ascarite und $Mg(ClO_4)_2$ gefülltes U-Rohr abgeschlossen. Der Sauerstoff wird mit einem Aspirator durch die Apparatur gesaugt. Ein Blindwert ist zu ermitteln. — Die Methode eignet sich für Proben mit 0,005—1,0% C und 0,001 bis 0,5% H. Die Genauigkeit beträgt ± 0,005% C und ± 0,001% H.

G. Denk

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenstoff in Titan und seinen Legierungen ist nach J. Fischer und W. Schmidt[2] das Verbrennungsverfahren im Sauerstoffstrom[3] geeignet. Schwierigkeiten, die durch unvollständige Verbrennung und durch Angriffe des geschmolzenen Titans auf das Porzellan des Schiffchens erfolgen, werden durch Zulegieren von Kupfer, Blei und Zinn vermieden. — *Ausführung.* Die Einwaagen und die Gewichte der Zuschläge in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

1—0,5% C	~ 0,1 g Ti	+ 0,5 g Cu	+ 0,1 g Pb Sn-Leg
0,5—0,1% C	~ 0,2 g Ti	+ 0,5 g Cu	+ 0,1 g Pb Sn-Leg
0,1—0,05% C	~ 0,5 g Ti	+ 1 g Cu	+ 0,2 g Pb Sn-Leg
< 0,05% C	~ 1 g Ti	+ 2 g Cu	+ 0,4 g Pb Sn-Leg.

Man bringt zunächst das Kupfer (gebeizten Reinstkupferdraht), dann die Legierung aus Reinblei und Reinzinn (1:1), die man vorher in Trichloräthylendämpfen entfettet hat, in das Schiffchen, und schmelzt mit der obenauf liegenden Titanprobe zusammen, die man vorher mit einem Gemisch aus 80 Volumteilen Salpetersäure (1,4) und 20 Volumteilen 40%iger Flußsäure gebeizt hat. Die Verbrennung geht

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1040—1042 (1956). The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA).

[2] Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **9**, 434—439 (1956); Univ. und Metallgesellschaft Frankfurt/M.

[3] Fischer, J., und W. Schmidt, vgl. diese Z. **151**, 126 (1956).

dann im feuchten Sauerstoffstrom (400 ml je min) bei 1150° C gut vor sich. Man kann 4—6 Analysen in 1 Std bei einer relativen Genauigkeit von ± 1,5% durchführen. Proben von Titanschwamm ergaben wegen der Inhomogenität der Kohlenstoffverteilung höhere Streuungen der Werte (über 15% bei C-Gehalten von 26—69 g/t). Ebenso konnte eine ungleiche Verteilung des Kohlenstoffs im Titanblechen nachgewiesen werden. H. KURTENACKER

Ju. A. ČERNICHOV und B. M. DOBKINA[1] beschreiben in einem zusammenfassenden Aufsatz *Verfahren zur Bestimmung von Beimengungen im Titan.* Der Vorzug der empfohlenen, meist colorimetrischen Verfahren besteht darin, daß die meisten Beimengungen ohne vorhergehende Trennungen bestimmt werden können. Die Notwendigkeit einer Abtrennung wird dadurch vermieden, daß das Ti oder seine Legierungen in einem Gemisch von Schwefel-, Salz- und Flußsäure gelöst werden (in manchen Fällen nur in Flußsäure allein, und zwar in der Kälte). Der Überschuß an F braucht nicht vollständig entfernt zu werden, da in dessen Beisein eben die Bestimmung der Beimengungen ohne Abtrennung erfolgen kann. So wird z. B. die Bestimmung des *Phosphors* mit dem gelben PMo-Komplex in Gegenwart von Fluoriden möglich. *Wolfram* und *Molybdän* werden in Rhodanidkomplexe übergeführt, die mit Isoamyl- oder Isobutylalkohol extrahiert werden. *Vanadium* wird mit H_2O_2 oder als Phosphorwolframvanadin-Komplex bestimmt, *Chlor* titri- oder nephelometrisch mit $AgNO_3$, *Kobalt* mit Nitroso-R-Salz. *Kupfer* kann nach dem Thiosulfatverfahren oder polarographisch, *Nickel* mit Dimethylglyoxim bestimmt werden, wobei im Beisein von F nur geringe Mengen an Tartraten oder Citraten zur Komplexbindung von Ti erforderlich sind. *Eisen* wird mit Rhodanid, *Mangan* mit Perjodat bestimmt. Einzig *Zink* (mit Dithizon, colorimetrisch oder polarographisch) und *Blei* müssen als Diäthylthiocarbaminate vorextrahiert werden[2] und zwar bei p_H 3 (Zn) und p_H 0,3 (Pb); Einführung von Citraten und Tartraten ist nicht erforderlich. Als organische Lösungsmittel werden Äthylacetat und Chloroform verwendet; die Reextraktion erfolgt mit HNO_3 (1 : 1). Die Bestimmung von *Schwefel, Kohlenstoff, Wasserstoff* und *Stickstoff* erfolgt nach üblichen Verfahren ohne Schmelzen im Vakuum. S wird jodometrisch, C gasometrisch, H gewichtsanalytisch, N gleichfalls jodometrisch (nach der Destillation) bestimmt. Die Empfindlichkeit aller ausgewählten Verfahren liegt bei 10^{-2}—10^{-3}%. A. v. WILPERT

Zur Analyse niederwertiger Titanverbindungen, wie sie bei der Titangewinnung als Produkte der Reduktion von Titan(IV)-chlorid mit Aluminiumpulver anfallen, entwickeln H. GOTÔ und S. TAKEYAMA[3] ein Verfahren, das gestattet, den Gehalt der Produkte an *Titan(II)-chlorid, Titan(III)-chlorid, Gesamttitan, Gesamtaluminium, metallischem Aluminium und Gesamtchlor* zu erfassen. Das zu untersuchende Material ist an der Luft sehr oxydabel, die Einwaagen erfolgen also in verschlossenen, mit CO_2 gefüllten Wägegläschen. *Zur Bestimmung von 2- und 3wertigem Titan nebeneinander* wird von den Tatsachen Gebrauch gemacht, daß Titan(II) beim Lösen in Wasser augenblicklich zu Titan(III), beim Lösen in Eisen(III)-salzlösung aber [samt dem vorhandenen Titan(III)] zu Titan(IV) oxydiert wird. Es sind also zwei Bestimmungen auszuführen: a) Man löst 0,5—1 g Probe unter CO_2-Atmosphäre in 100 ml Wasser, bringt mit Hilfe von 6 n Schwefelsäure auf eine Säurekonzentration von 1 n und titriert mit 0,1 n Eisenammoniumsulfatlösung unter Verwendung

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 519—525 (1956) [Russisch].

[2] ČERNICHOV, Ju. A., und B. M. DOBKINA: Zavodskaja Laborat. **15**, 1143 (1949); **16**, 402 (1950); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951).

[3] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A 8, 1—8 (1956). Res. Inst. Iron Steel and Other Metals.

von 10 ml 40%iger Ammoniumrhodanidlösung als Indicator bis zur 1 min bestehen bleibenden Rotfärbung (Verbrauch A ml 0,1 n Fe^{III}-Lösung). — b) Man löst 0,5—1 g Probe in einer Lösung von 3 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2$ in 50 ml 3 n Schwefelsäure unter Erwärmen in CO_2-Atmosphäre und titriert nach Abkühlen das gebildete 2wertige Eisen mit Permanganat auf Violettfärbung, die 1 min bestehen bleiben soll. Das metallische Aluminium wird gesondert bestimmt, und der ihm entsprechende Permanganatverbrauch vom Gesamtverbrauch abgezogen (verbleibender Verbrauch B ml 0,1n $KMnO_4$-Lösung). — Berechnung: Millimole Ti^{II} = 0,1 (A—B); Millimole Ti^{III} = 0,1 (2 B—A). — *Gesamttitan.* Man löst 0,5—1 g Probe in 50 ml 4 n Schwefelsäure oder verwendet die mit Eisen(III)-Permanganat austitrierte Lösung und reduziert die auf etwa 200 ml gebrachte, 1 n schwefelsaure Lösung in einem Reduktor mit 200 g flüssigem Zinkamalgam. In CO_2-Atmosphäre ist die Reduktion zu Titan(III) in 4—5 min vollständig. Dieses bestimmt man durch Titration mit $Fe(NH_4)(SO_4)_2$-Lösung und Rhodanid als Indicator. — *Gesamtaluminium.* Man löst 0,5—1 g Probe in 50 ml 2 n Salzsäure und 5 ml 6 n Salpetersäure, versetzt mit 10 ml 10%iger Na_2HPO_4-Lösung und stumpft die Säure mit 6 n Natronlauge ab, ohne daß sich die Lösung trübt. Man fällt das Titan durch Einfließenlassen in eine Mischung von 10 ml 10 %iger Na_2HPO_4-Lösung + 70 ml 10—20%iger Natronlauge. Man kocht einige Minuten, füllt nach Abkühlen auf 250 ml auf und bestimmt das Aluminium in einem aliquoten Teil des Filtrates als Oxinat. — *Das metallische Aluminium* bestimmt man, indem man die Probe (1—2 g) in 100 ml Wasser löst und das ungelöst gebliebene Aluminium abfiltriert. Zur gravimetrischen Bestimmung löst man den Niederschlag in 20 ml 6 n Salzsäure und 5 ml 6 n Salpetersäure und bringt das Aluminium als Oxinat zur Wägung. Die volumetrische Bestimmung erfolgt, indem man den Rückstand der wäßrigen Lösung mit Wasser und 1%iger schwefelsäurehaltiger Wasserstoffperoxydlösung zur Entfernung des Titans wäscht, dann in CO_2-Atmosphäre in Eisen(III)-lösung löst und das entstandene Eisen(II) mit Permanganatlösung titriert. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 0,899 mg Al. Das *Chlorid* wird gravimetrisch als AgCl bestimmt. Man löst 0,5—1 g Probe in 50 ml Wasser und 20 ml 6 n Salpetersäure, filtriert und versetzt einen aliquoten Teil (z. B. 25 ml) mit 5 ml 6 n Salpetersäure, um die Hydrolyse des Titans zu verhindern und fällt mit 0,2 n Silbernitratlösung. — Die Arbeit enthält Tabellen mit den Ergebnissen von Analysen, die nach diesen Methoden durchgeführt wurden. H. Kurtenacker

Für die photometrische Zirkoniumbestimmung mit Alizarin S in Thorium ohne vorherige Abtrennung des Thoriumüberschusses geben L. Silverman und D. W. Hawley[1] folgendes *Verfahren* an: Von der metallischen oder auch andersartigen Probe werden 0,8 g Thorium in einer Platinschale mit 10 ml konz. Salpetersäure und ein paar Tropfen 2%iger Flußsäure gelöst. Nach Zugabe von 5 ml konz. Perchlorsäure wird fast zur Trockne eingedampft und das Abrauchen mit 2 ml Salpetersäure und 5 ml Perchlorsäure wiederholt. Den Rückstand nimmt man mit 5 ml heißer Salzsäure (1:1) auf und bringt die Lösung genau auf 100 ml. 25 ml davon (200 mg Probe) versetzt man mit 4 ml Aceton, bringt mit Wasser auf 32 + 2 ml und stellt mit Salzsäure (1:1) und Wasser den p_H-Wert 0,7 ein. Dazu gibt man 10 ml Reagenslösung (0,5 g Alizarin S zum Liter in 2 –3%iger Salzsäure gelöst) und füllt mit einer Vorratssalzsäure von p_H 0,7 zur 50 ml-Marke auf. Man erwärmt im Wasserbad (70—90° C) 10—30 min, läßt abkühlen und mißt die Extinktion innerhalb 3 Std bei 540 mμ gegen Wasser (Beckman DU, 1 cm-Küvetten). Die Zirkoniumgehalte entnimmt man einer genauso gewonnenen Eichkurve. Diese ist im Bereich 0,05 –0,7 mg

[1] Analyt. Chemistry **28**, 806—808 (1956). Atomics International, Division of North American Aviation, Inc., Canoga Park, Calif. (USA).

Zr gerade, bei kleineren Gehalten (bis 0,01 mg) leicht gekrümmt. Größere Gehalte kann man ebenfalls bestimmen, indem man kleinere Einwaagen nimmt und das Thorium aus einer Vorratslösung (25 mg/ml, p_H 1) auf insgesamt 200 mg ergänzt. Schwankungen im Thoriumgehalt um $\pm$ 10% sind für die Ergebnisse praktisch ohne Belang. Der Acetonzusatz und das Erwärmen beschleunigen die Farbentwicklung, erhöhen die Farbstabilität und verhindern eine Fällung. Auf genaue Einhaltung der einmal gewählten Säurestärke (p_H) ist unbedingt zu achten. α-Oxycarbonsäuren, anorganische Fluoride und Sulfate stören. Kleine Mengen Eisen und andere in Thorium vorkommende Metalle stören nicht. Die Beeinflussung durch vielleicht vorhandenes Hafnium wurde nicht untersucht. — Die Reproduzierbarkeit liegt bei Gehalten von 0,005—0,35% Zirkonium in Thorium bei etwa 0,01% Zr; die Standardabweichung ist mit 0,002% angegeben. Die Standardabweichungen sind aus drei Meßwerten berechnet! H. Specker

Zur Bestimmung geringer Wismutmengen im Antimonblei empfehlen A. S. Andrejev und N. P. Korev[1] die innere Elektrolyse. Bi wird unter den Arbeitsbedingungen in Gegenwart von Antimonspuren quantitativ gefällt. In Abwesenheit von Bi fällt kein Sb aus. — *Ausführung.* 3—5 g Antimonblei (bei einem Bi-Gehalt unter 0,005%; bei mehr Bi 1 g) werden in einem Gemisch von 40—50 ml (15—20 ml) Salpetersäure und 4—6 ml 25%iger Citronen- oder Weinsäurelösung unter schwachem Erwärmen gelöst, bis zum Kristallisationsbeginn (nicht bis zur Trockne) eingedampft, gekühlt, die Kristalle durch Wasserzusatz zu einem Volumen von 60 bis 70 ml gelöst und im Elektrolysiergefäß bei 70—80° C durch Eintauchen der kurzgeschlossenen Elektroden (Kathode Platinnetz, Anode 15 mm breites gereinigtes Bleiplättchen) 25—30 min durch innere Elektrolyse gefällt. Die Elektroden werden 3 min in ein leicht mit Essigsäure angesäuertes Wasser getaucht, das Platinnetz wird dann durch 3maliges Eintauchen in Wasser gewaschen. Die Bi-Schicht wird in 15 ml HNO_3 (1 : 5) unter schwachem Erwärmen gelöst, die schwache Trübung (Sb) durch 2 ml 25%iger Weinsäurelösung geklärt. Zur Lösung gibt man 8 ml 2%iger KJ-Lösung und 2 ml 5%iger Thioharnstofflösung (zur Verhütung der J-Oxydation), füllt zur Marke 100 ml auf und bestimmt die optische Dichte mit Blaufilter (maximal bei 450 mμ durchlässig). Die Eichkurve wird mit verschiedenen Bi-Mengen (bei gleichem Gehalt an HNO_3, KJ, Weinsäure, Thioharnstoff) hergestellt. — *Beleganalysen.* Zahlreiche Beleganalysen erweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens. Wenige Tausendstel Prozente Bi können mit Abweichungen von 0,0001—0,0002% erfaßt werden. A. v. Wilpert

Für die photometrische Kupferbestimmung in Molybdän und Molybdänverbindungen wendet J. Madera[2] die α-*Benzoinoximmethode* an, wobei er im wesentlichen nach der von R. A. Dunleavy, S. E. Wiberley und J. H. Harley[3] für die Cu-Bestimmung im Stahl empfohlenen Arbeitsweise verfährt. Man löst die Probe in oxydierenden Säuren, maskiert Molybdän(VI) durch Weinsäure und erzeugt in alkalischem Medium den Kupferkomplex, der nach Chloroformextraktion photometriert wird. Die Methode eignet sich für Kupfergehalte von 0,001—1%; sie versagt nur, wenn das Verhältnis Calcium zu Kupfer größer als 2:1 ist (wie bei Calciummolybdat). Die Genauigkeit ist trotz Zeitersparnis ebenso groß wie bei der Thiocyanatmethode. — *Arbeitsvorschrift.* Zunächst wägt man jeweils 0,25 g (bei reinem

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 538—540 (1956) [Russisch]. Polytechn. Kalinin-Inst., Leningrad (UdSSR).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 2003—2004 (1955). Climax Molybdenum Co. of Pennsylvania, Langeloth, Pa. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **22**, 170 (1950); vgl. diese Z. **134**, 66 (1951/52).

Molybdäntrioxyd 5 g) in ein 250 ml-Borosilicatbecherglas ein. Der Auflösungsprozeß muß der vorliegenden Verbindung angepaßt werden, während die Kupferfärbung nachher immer in gleicher Weise erzeugt wird. Für *Molybdänglanzkonzentrate* und *gereinigtes Molybdändisulfid* raucht man mit 5 ml Schwefelsäure und 10 ml Salpetersäure unter Zugabe weiterer Salpetersäureportionen scharf ab, nimmt nach dem Abkühlen mit 10 ml Wasser und 3 ml Salpetersäure auf und erwärmt bis zur Auflösung. *Technisches Molybdäntrioxyd* behandelt man mit 5 ml Salzsäure und 5 ml Salpetersäure; anschließend geht man zur Trockne. Den Rückstand kocht man mit 10 ml Wasser und 10 ml 5 n Natronlauge auf und übersäuert ihn mit 20 ml Salpetersäure (1 + 1). *Reines Molybdäntrioxyd* raucht man dagegen mit 10 ml Schwefelsäure scharf ab, was nach vorsichtiger Zugabe von 5 ml Salpetersäure wiederholt wird. Hierauf löst man in 10 ml Wasser in der Wärme. *Ferromolybdän* oder *metallisches Molybdän* kocht man mit 50 ml Wasser, 5 ml Salzsäure und 5 ml Salpetersäure etwa $^1/_2$ Std gelinde, bis sich das Volumen halbiert hat. *Molybdänsilicid* löst man in 10 ml Salpetersäure durch Zutropfen von Flußsäure, indem man nach Bedarf erwärmt. Danach erhitzt man mit 10 ml Schwefelsäure (1 + 1), bis Schwefeltrioxyddämpfe entweichen, spült herunter und raucht nochmals ab. Das Aufnehmen erfolgt mit 10 ml Wasser und 3 ml Salpetersäure. — Um nunmehr die gewünschte Kupferfärbung zu erzielen, versetzt man die jeweilige Lösung in der Kälte mit 25 ml Seignettesalzlösung (300 g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$/500 ml), stellt auf p_H 11,3—12,3 ein, indem man 5 n Natronlauge aus einer Bürette bis zur Rosafärbung von Phenolphthalein zutropfen läßt und dann noch 1 ml 2,5 n Natronlauge zugibt, und pipettiert 2 ml α-Benzoinoximlösung (0,5%ig in 0,25 n Natronlauge) hinzu. Im Scheidetrichter schüttelt man 5 min lang kräftig mit 50 ml Chloroform (p. a.) aus, filtriert den grüngefärbten Extrakt und mißt dessen Absorption bei 440 mμ im Beckman-DU-Spektralphotometer (0,065 mm Schlitzbreite, 1 cm-Corexküvetten). Ein Blindwert für Reagentien ist abzuziehen. — Zur Aufstellung der *Eichkurve* setzt man zu je 0,25 g MoO_3 Kupfersalzlösungen, die 0,1—0,9 mg Cu entsprechen, und verfährt wie beschrieben. J. Suin de Boutemard

Zur colorimetrischen Bestimmung von Molybdän in metallischem Wolfram und in Wolframverbindungen modifiziert E. M. Goldstein[1] das Bestimmungsverfahren mit Phenylhydrazin von G. H. Ayres und B. L. Tuffly[2]. Der störende Einfluß von Wolfram wird durch Zusatz von Komplexbildnern und Arbeiten im Kompensationsverfahren vollkommen ausgeschaltet. — *Reagentien.* 1. Lösung A: 40 g Natriumhydroxyd (p.a.) und 150 g Natriumcitrat-dihydrat (p.a.) werden in Wasser gelöst, mit 2 ml Chloroform und 60 ml 91%igem Isopropanol versetzt und nach gutem Durchmischen mit Wasser zu 1 l verdünnt. 2. Lösung B: Eine Auflösung von 88,75 g Natriumwolframat-dihydrat (p.a.), 17,5 g Natriumhydroxyd und 150 g Natriumcitrat-dihydrat in dest. Wasser wird mit 2 ml Chloroform und 60 ml 91%igem Isopropanol gut vermischt und mit Wasser zu 1 l verdünnt. 3. Lösung C: Eine Auflösung von 12 g Natriumcitrat-dihydrat in Wasser vermischt man mit 80 ml Essigsäure (1:1) und 320 ml 91%igem Isopropanol und füllt mit Wasser auf 1 l auf. 4. Phenylhydrazinlösung: Man löst 2 ml Phenylhydrazin (freie Base) in 16 ml Essigsäure (1:1) und fügt 32 ml dest. Wasser hinzu. Vor Gebrauch wird die Lösung, die sofort verwendet werden muß, filtriert. — *Ausführung.* Die folgende Vorschrift ist für eine Einwaage von 0,27 g Wolframsäure, 0,25 g Wolframoxyd oder 0,28 g Ammoniumparawolframat ausgearbeitet. Wolframmetall muß erst durch Verbrennen in das Oxyd übergeführt werden. Man löst die entsprechende Menge der Probe in 5 ml Lösung A. Das Auflösen von geglühtem Wolframoxyd wird durch gelindes Erwärmen

[1] Chemist-Analyst **45**, 47—49 (1956). Montclair Res. Lab., Montclair, N.J. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **23**, 304 (1951); vgl. diese Z. **135**, 434 (1952).

und Zufügen einiger Tropfen konz. KOH-Lösung beschleunigt. Man versetzt die Lösung im 50 ml-Meßkolben mit 25 ml Phenylhydrazinlösung und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Zur Herstellung der Bezugslösung fügt man in einem zweiten 50 ml-Meßkölbchen zu 4 ml der Lösung B 25 ml Phenylhydrazinlösung und verdünnt mit Wasser bis zur Marke. Falls die Lösung etwas trübe ist, gibt man vor dem Auffüllen einige Tropfen Essigsäure hinzu. Probe und Bezugslösung werden zur Farbentwicklung 15 min in ein Wasserbad von 80° C gestellt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur mißt man die Durchlässigkeit der Probe bei 420 mμ gegen die Bezugslösung. Bei großem Molybdängehalt verdünnt man Probe und Bezugslösung mit Lösung C auf 100 ml. Die Rotfärbung ist lange Zeit beständig. — Für geringere Ansprüche kann man den Farbvergleich mit Hilfe von frisch angesetzten Standardlösungen visuell in NESSLER-Zylindern vornehmen. — Molybdängehalte bis herab zu 0,05% können leicht bestimmt werden. Voraussetzung ist, daß das gesamte Molybdän in sechswertigem Zustand vorliegt; gegebenenfalls ist dies durch vorheriges Eindampfen mit konz. Salpetersäure zu erreichen. H. GARSCHAGEN

Quantitative spektrographische Bestimmung von Zirkonium und Niob in Uran. J. A. GOLEB[1] berichtet über eine spektrographische Analysenmethode zur Bestimmung von ~ 5,5% Zirkonium und ~ 1,5% Niob in metallischem Uran. Dazu wird eine glatte, plane Fläche der Metallprobe im Petrystand mit einem gesteuerten Hochspannungsfunken (25000 V, 4,06 μH; 5000 pF) angefunkt. Zur Lichtzerlegung benutzt der Verf. einen großen Bausch & Lomb-Littrow-Spektrographen mit Quarzoptik. Die Lichtquelle wird auf dem Kollimator abgebildet, und vor dem Spalt ist zur Intensitätsschwächung ein Filter mit 20% Durchlässigkeit angebracht. Ausgemessen werden die Linien Zirkonium 3214,19 Å und Niob 3225,48 Å, deren Intensitäten auf die Intensität der Uranlinie 3224,26 Å bezogen werden. Untergrundkorrekturen werden durchgeführt. Der Verf. geht besonders auf die Herstellung der Eichproben ein, die unter einem Druck von $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg geschmolzen werden. Die zuzulegierenden Elemente Zirkonium und Niob werden als feine Drähte um das untere Ende des Magnesiapfropfens, der den Tiegel verschließt, gewickelt, so daß die Drähte in die Schmelze eintauchen. Die Gießtemperatur liegt je nach der Legierung zwischen 1350 und 1500° C. Eine wassergekühlte Kupferkokille bewirkt eine Abschreckung des Gusses, so daß Seigerungen vermieden werden. Es sind Eichgeraden wiedergegeben für den Bereich von ~ 1,8% bis ~ 6% Zirkonium bzw. ~ 0,5% bis ~ 2% Niob. Der Verf. gibt Standardabweichungen von ~ 3% bzw. ~ 2% für Zr bzw. Nb an. Die mittleren Abweichungen der gefundenen Werte von den chemisch bestimmten beträgt ~ 3% bzw. ~ 4% für Zr bzw. Nb. F. ROSENDAHL

Spektralanalyse von Nickel. In einer kurzen Mitteilung zeigen I. N. VITUŠKINA und V. L. GINZBURG[2], daß bei der Bestimmung von Beimengungen im Nickel die günstigsten Ergebnisse mit dem Niederspannungsfunken (Generator DG-1) im Vergleich mit dem Hochspannungsfunken oder dem Flammenbogen erhalten werden. Die analytischen Linienpaare sind Cu 3273,96 — Ni 3286,95 und Fe 2599,40/57 — Ni 2551,01 Å. Das Verfahren der Bestimmung mit einer festen Eichkurve (besonders geeignet bei Serienanalysen) liefert dieselbe Genauigkeit wie jenes der 3 Standards. Man kann Cu und Fe im Bereich 0,01—0,5% hinreichend genau bestimmen und das Verfahren auch zur Bestimmung von Co und Si anwenden. A. v. WILPERT

[1] Analyt. Chemistry **28**, 965—967 (1956). Argonne National Lab., Lemont, Ill.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **22**, 438—440 (1956) [Russisch]. Noril(sk)er Montan-metallurg. Kombinat.

UV-spektrophotometrische Bestimmung von Kupferspuren in metallischem Nickel und dessen Verbindungen. K. P. Stoliarov und F. B. Agrest[1] gründen ein Bestimmungsverfahren von Kupferspuren auf die Tatsache, daß Kupfer(I)-ammoniakat eine hohe Absorption im ultravioletten Gebiet bei 300—450 mμ besitzt. Im Bereich 0,5—20 μg Cu/ml ist das Beersche Gesetz erfüllt, die Eichkurve ist also eine Gerade. Die Prüflösung wird (zwecks Reduktion) mit 2 ml 1%iger Ascorbinsäurelösung, 2 ml gesättigter KBr-Lösung und 25 ml NH_3 (1 : 1) versetzt und mit Wasser auf 50 ml verdünnt. 1 Teil Cu kann ohne vorhergehende Trennungen neben 1500 T. Ni, 30 T. Co, 75 T. Zn bestimmt werden, wenn die Vergleichslösungen die gleichen Mengen der Fremdmetalle enthalten wie die Prüflösung. In Gegenwart von Eisenspuren wird die Ni-Cu-Lösung mit 2 ml Ascorbinsäure- und 2 ml KBr-Lösung versetzt, zum Sieden erhitzt und mit NH_3 (1 : 5) gefällt, noch 2—3 min erhitzt, filtriert und gewaschen (Ni- + Fe-Hydroxyd). Im Fe-freien Filtrat wird das Cu nach Zusatz von 25 ml NH_3 (1 : 1) nach 30 min colorimetriert; 1 Teil Cu kann so neben 4000 Teilen Ni bestimmt werden. — *Cu-Bestimmung in metallischem Nickel.* Die zu untersuchende Probe wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann dampft man mit einigen Millilitern konz. Schwefelsäure ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert und behandelt weiter wie oben angegeben (Zusatz von Ascorbinsäure, KBr usw.). A. v. Wilpert

Die Bestimmung des sich auf der Oberfläche von Nickelmetall durch Oxydation ausbildenden Nickeloxydfilmes führen B. D. Brummet und R. M. Hollweg[2] spektralphotometrisch in einer 0,5%igen Kaliumcyanidlösung durch. Es wird gezeigt, daß dieses Lösungsmittel innerhalb weniger Minuten nur den oxydierten Nickelfilm auf der Oberfläche, jedoch nicht metallisches Nickel löst, wenn der vorhandene Sauerstoff mittels Stickstoff entfernt wird. Das UV-Absorptionsspektrum einer 0,5%igen, Nickel-Ionen enthaltenden wäßrigen Kaliumcyanidlösung zeigt drei gut ausgebildete Absorptionsmaxima bei 208, 268 und 286 mμ. Zur quantitativen Bestimmung dient das Maximum bei 268 mμ. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-7}$—$25 \cdot 10^{-7}$ g Nickel/ml erfüllt. — *Arbeitsweise.* Man läßt 10 min lang durch eine wäßrige 0,5%ige Kaliumcyanidlösung einen Stickstoffstrom perlen und taucht dann die zu untersuchende Probe 2—5 min, je nach der Dicke des Nickeloxydfilms, in die Lösung ein. Während dieser Zeit wird der Stickstoffstrom nicht abgestellt. Man nimmt nun die Probe heraus, verdünnt mit einer 0,5%igen Kaliumcyanidlösung bis zu einer für die Messung geeigneten Konzentration und mißt bei der Wellenlänge von 268 mμ die Absorption gegen eine 0,5%ige Kaliumcyanidlösung als Blindprobe. H. Garschagen

Zur Bestimmung von Spuren Blei, Wismut, Zinn und Cadmium in Nickellegierungen verwenden Z. S. Muchina, A. A. Tichonova und I. A. Žemčužnaja[3] die Sulfidtrennung (zum Teil mit 0,05—0,2% Kupfer als Sammler) oder auch Extraktionsverfahren. Die Endbestimmung erfolgt colorimetrisch oder polarographisch bis herab zu Mengen von 10^{-5} und 10^{-6} mg. — *Ausführung. Blei.* Man löst 10 g Legierung in Königswasser, dampft unter Zusatz von 5 ml konz. Schwefelsäure je Gramm Legierung bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen ein, löst in 200 ml heißem Wasser, fügt 50 ml 50%ige Weinsäurelösung und Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, neutralisiert mit H_2SO_4 bis p_H 3 (Kongopapier), verdünnt auf 800 ml und leitet bei 70° C 45 min Schwefelwasserstoff hindurch. Nach

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 286—291 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ždanov-Univ. Leningrad.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 887—888 (1956). Thomas A. Edison, Inc., West Orange, N. J. (USA).

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 535—537 (1956) [Russisch].

dem Filtrieren und Auswaschen (mit H_2S und heißem Wasser), löst man vom Filter in heißem verdünntem Königswasser und dampft unter Zusatz von 5 ml konz. Schwefelsäure bis zur SO_3-Entwicklung ein, löst in heißem Wasser, oxydiert das Cr mit Persulfat und fällt Pb, Fe und Al mit NH_3, löst die Hydroxyde in heißer Salzsäure (1 : 1), dampft fast bis zur Trockne ein, löst in einigen Tropfen derselben Säure, verdünnt mit 10%iger Na-Tartratlösung auf 20 ml, setzt 2—3 Tropfen Methylrotlösung zu, leitet 15—20 min Stickstoff hindurch und polarographiert bei 0,4 bis 0,6 V. — Auf die Möglichkeit der Anwendung des Dithizonverfahrens wird kurz hingewiesen. Bei der Pb-Bestimmung mit Dithizon werden 2 g Legierung auf gleiche Art für das Colorimetrieren bereitet. — *Wismut.* Auch hier bildet Cu den Kollektor; nach Abscheidung durch H_2S wird das Bi im heißen Säuregemisch gelöst, und mit NH_3 gefällt, das basische Bi-Salz in heißer Salzsäure (1 : 1) gelöst, auf 1 ml eingedampft, mit 5 Tropfen Salzsäure benetzt. Nach Zugabe von 10 ml 10%iger Na-Tartratlösung, 2 ml Essigsäure (1 : 2) und 10 Tropfen Methylrotlösung wird N_2 eingeleitet und bei 0,2—0,36 V polarographiert. — Außer nach diesem Verfahren kann man Bi auch nach Entfernung von Sb, Sn und Si aus schwach schwefelsaurer Lösung mit Methylviolett und NH_4J fällen, den Rückstand veraschen, in HCl + HNO_3 lösen und Bi vom Cu durch NH_3 zusammen mit Al abtrennen. Bei geringem Bi-Gehalt wird der gefärbte Jodwismutkomplex für die colorimetrische Bestimmung mit Isoamylalkohol und Äthylacetat (3 : 1) extrahiert. — *Zinn.* In Gegenwart von W, V und Ti wird Sn mit H_2S unter Zusatz von Wein- oder Citronensäure gefällt. Die Sulfide werden in verdünntem heißem Königswasser gelöst, die Lösung wird auf 15 ml eingedampft, mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung rosa gefärbt und nach Zugabe von 0,2 g $MnSO_4$ erhitzt. Mit dem MnO_2 fällt alles Sn aus schwachsaurer Lösung aus; man filtriert und löst in heißer Salzsäure (1 : 1) und beendet die Zinnbestimmung polarographisch in 6 n Salzsäure als Grundlösung bei 0,4—0,6 V. — *Cadmium.* Cd wird bei p_H 3 im Beisein von Citronensäure mit H_2S gefällt (Kollektor Cu); die endliche Bestimmung erfolgt in einem Volumen von 15 ml polarographisch mit ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung als Grundlösung bei 0,6—0,8 V. Cd kann auch mit Dithizon colorimetriert werden, nachdem man es mit H_2S oder mit Methylviolett abgetrennt hat. A. v. WILPERT

Zur komplexometrischen Bestimmung kleiner Mengen Nickel und Kupfer in Kobalt und seinen Salzen empfehlen F. VYDRA und R. PŘIBIL[1] die Entfernung der Hauptmenge an Kobalt als Ammoniumkobalt(II)-phosphat nach E. M. GOLDSTEIN[2]. — *Ausführung.* Das Fällungsreagens (konzentrierter als nach[2]) wird hergestellt durch Auflösen von 30 g Dinatriumphosphat, 38 g NH_4Cl und 4 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 800 ml Wasser und Zufügen von 250 ml konz. Ammoniak. Man versetzt die etwa 1 g Kobalt enthaltende Lösung der Probe in wenig Wasser mit 150—200 ml Fällungsreagens, löst einen etwa entstandenen amorphen Niederschlag in einigen Millilitern konz. Ammoniak, kocht ungefähr 10 min und beläßt noch 30 min auf dem Wasserbad, wobei man darauf achtet, daß die Lösung hinreichend ammoniakalisch bleibt. Nach leichtem Abkühlen wird filtriert und mit warmem, etwas NH_3 und $NH_2OH \cdot HCl$ enthaltendem Wasser gründlich gewaschen. Das Filtrat enthält das gesamte Nickel und Kupfer (gegebenenfalls auch Zink). Zur Nickelbestimmung bringt man das Filtrat mit Salzsäure auf p_H 5—6, gibt eine gemessene Menge Komplexonmaßlösung zu und titriert den Überschuß mit Magnesiumsulfatlösung zurück, nachdem man mit Ammoniak den p_H-Wert 8—10 eingestellt hat. Der Verbrauch entspricht der Summe von Nickel und restlichem Kobalt. Man fügt nun 2 ml

[1] Chem. Listy **50**, 539—541 (1956) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun **21**, 1146—1149 (1956). Chem. Inst., Akad. Wissensch. Prag.

[2] Chemist-Analyst **43**, 42 (1954); vgl. diese Z. **147**, 144 (1955).

Perhydrol (um CoY^{2-} zu CoY^{-} zu oxydieren) und 0,2—0,5 g Kaliumcyanid zu und titriert das frei gewordene, dem Nickel entsprechende Komplexon wieder mit Magnesiumsulfatlösung. — Ist auch Kupfer zugegen, so versetzt man die vom Kobaltphosphatniederschlag abfiltrierte Lösung mit einer gemessenen Menge Chentamaßlösung und verfährt zur Cu- und Ni-Bestimmung neben dem restlichen Kobalt wie bereits in einer früheren Arbeit beschrieben worden ist[1]. A. KURTENACKER

Spektrographische Bestimmung von Rhodium in Platin-Rhodium-Legierungen. Á. BARDÓCZ und F. VARSÁNYI[2] berichten erneut über ihre spektrographische Lösungsanalyse von Rhodium in Platin-Rhodiumlegierungen[3] für den Konzentrationsbereich von 1—25%. Die Lösung der Probe in Königswasser wird mit Salzsäure eingedampft und schließlich auf die Konzentration 1 g Metall 100 ml Lösung gebracht. Die Standardproben haben dieselbe Metall- und Säurekonzentration. Sie werden hergestellt aus Stammlösungen von reinem Platinmetall bzw. schwarzem Rhodiumschwamm, der mehrfach mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen worden ist. — Die Verff. beschäftigen sich nochmals eingehend mit der von ihnen entwickelten Art der Zuführung der Lösung in die Funkenstrecke[3]. An einer rotierenden Achse (5,8 Umdrehungen/min) sind in der Art von Radspeichen vier Kohleelektroden um jeweils 90° versetzt angeordnet. Bei der Drehung der Achse tauchen die Spitzen der Elektroden in die in ein Uhrglas eingefüllte Lösung und stehen nach einer Dreung um 180° der Gegenelektrode gegenüber. Ein Schaltmechanismus sorgt dafür, daß nur während dieser Zeitintervalle gefunkt wird. Das Verhältnis Funkzeit zu Ruhezeit beträgt 1 : 4,2. Diese Elektrodenanordnung hat nach Untersuchungen der Verff. gegenüber der normalen massiven, rotierenden Elektrode den Vorteil, daß die Lösung im Uhrglas sich nur noch unbedeutend erwärmt. Auch wenn die normale rotierende Elektrode mit demselben Brennrhythmus betrieben wird wie diese spezielle Anordnung, liegt die Erwärmung beträchtlich höher. Die geringe Erwärmung der Lösung bei der Speichenanordnung ermöglicht die Verwendung größerer Entladungsenergien, die oftmals bei der Analyse von Verunreinigungen wünschenswert sind. In dieser Anordnung arbeiten die Verff. mit einem Elektrodenabstand von 1 mm und belichten nach 1 min Vorfunkzeit 2 min lang. Weitere Versuchseinzelheiten vgl.[3]. F. ROSENDAHL

Eisen, Stahl. C. ELLIOTT und J. W. ROBINSON[4] ändern ihr früher[5] beschriebenes gravimetrisches Verfahren der *Aluminiumbestimmung in Kohlenstoffstählen* zu einem maßanalytischen Verfahren ab. Die zunächst erforderliche Trennung des Aluminiums von der Hauptmenge des Eisens erfolgt wie bei der gravimetrischen Methode durch Extraktion mit Dichlordiäthyläther[5]. Das bei der Neutralisation des Aluminats entstehende Aluminiumhydroxyd sollte gemäß $Al(OH)_3 + 6\,NaF = Na_3[AlF_6] + 3\,NaOH$ eine äquivalente Menge Lauge in Freiheit setzen, wonach 1 ml 0,1 n HCl ≅ 0,899 mg Al wäre. Den wirklichen Al-Titer der Salzsäure muß man indessen empirisch ermitteln, indem man Testlösungen ähnlicher Al-Konzentration austitriert. Als Indicator wird statt Neutralrot eine Mischung gleicher —

[1] PŘIBIL, R.: Chem. Listy **49**, 179 (1955); vgl. diese Z. **149**, 135 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 989—993 (1956). Acad. Sci., Centr. Res. Inst. Phys., Budapest (Ungarn).

[3] BARDÓCZ, Á., u. F. VARSÁNYI: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 292 (1954); Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 1 (1955); Spectrochim. Acta **7**, 238 (1955); vgl. diese Z. **147**, 147 (1955); **151**, 195 (1956).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 309—312 (1955). Post Office Engng. Dptm., Birmingham (England).

[5] ELLIOT, C., und J. W. ROBINSON., Anal. chim. Acta **13**, 235 (1955); vgl. diese Z. **152**, 235 (1956).

Teile 0,2%iger wäßriger Lösung von Kresolrot und Thymolblau verwandt. — *Arbeitsvorschrift.* Aus 5 g Stahl trennt man Aluminium genau so ab, wie früher beschrieben[1], unterläßt jedoch den Flußsäurezusatz. Das mit Ammoniumchloridlösung ausgewaschene Aluminiumhydroxyd befreit man durch Waschen mit 1%iger Natriumchloridlösung von Ammoniumsalzen und löst es in Salzsäure, deren Überschuß verkocht wird. Man verdünnt auf etwa 20 ml, gibt 2 Tropfen Indicator zu, macht mit carbonatfreier Natronlauge ($\sim 0{,}2$ n) schwach alkalisch und setzt aus der Bürette 0,1 n Salzsäure zu, bis Umschlag nach Gelb erfolgt. Dann gibt man Natriumfluorid im Überschuß zu (mindestens 5 ml 4%ige [neutrale!], wäßrige Lösung je mg Al), kocht auf und titriert bei Zimmertemperatur wieder auf denselben Farbton. Die Ablesungsdifferenz stellt man in Rechnung.

J. Suin de Boutemard

Die spektroskopische Bestimmung des Phosphors in Stahl, die H. Krempl und F. Bertram[2] in einer sehr wichtigen Untersuchung behandeln, beschäftigt die Spektralanalytiker der ganzen Welt schon lange Zeit. Dementsprechend ist auch das von den Verff. behandelte Schrifttum sehr umfangreich, ohne aber den Anspruch auf Vollständigkeit erheben zu können. Hauptproblem der quantitativen Phosphorbestimmung in Stahl und Eisen sind die sehr zahlreichen Koinzidenzen der P-Linien mit Linien von Fe und anderen Legierungsbestandteilen, sowie die Frage der günstigsten Anregungsbedingungen. Die Verff. untersuchen hierzu das Verhalten der verschiedenen Phosphorlinien bei Anregung im Abreißbogen nach Pfeilsticker, im Feussner-Funken und in einer von R. Seitner angegebenen aperiodischen Funkenentladung kurzer Dauer und hohen Spitzenstromes. Die letzgenannte Entladung erweist sich als besonders günstig; die Verff. können mit ihr mit verschiedenen P-Linien bei ganz geringer Schwankungsbreite der Meßpunkte sehr saubere Eichkurven erhalten. Wegen des wenig genau definierten Eisengehalts der Stähle können die Linien nicht auf Fe bezogen werden. Als Bezugsintensität wird vielmehr nach einem Vorschlag von Schöntag die des Untergrundes verwendet. Im einzelnen benutzen die Verff. die Linien P II 3175 Å und P I 2554 Å und erhalten damit bei einer Probe mit 0,86% P einen mittleren Fehler der Einzelmessung von $\pm$ 3% des Gehaltes. Die Fehler durch Koinzidenzen werden dadurch vermieden, daß die Störlinien bei der gewählten Entladungsart kaum angeregt werden. Die Verff. gehen dann noch auf den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Proben, die Wirkung der Gegenelektrode und die Elektrodenform ein. Bei der Aufnahme der Intensitätsverhältnisse wird entweder wie üblich mit Spektrograph und photographischer Platte (Perutz-Spektralplatte 450 blau) oder photoelektrisch mit Photovervielfacher 1 P 28 gearbeitet.

J. van Calker

R. M. Cook und G. E. Speight[3] beschreiben eine *vereinfachte Apparatur zur Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl* nach dem von T. D. Yensen[4] angegebenen Prinzip. Dieses besteht darin, daß man die Stahlprobe in Sauerstoff-Atmosphäre verbrennt, das entstandene Kohlendioxyd nach Beseitigung des Wasserdampfs und etwa vorhandener Schwefeloxyde mit flüssiger Luft ausfriert und seine Menge bestimmt, indem man in einem evakuierten Gefäß von bekanntem Volumen verdampfen läßt und die Druckzunahme mißt. Während zur Durchführung dieses, später wiederholt modifizierten Verfahrens meist kostspielige Verbrennungsapparaturen notwendig sind, kommen Cook und Speight[3] mit dem üblichen Ver-

[1] Vgl. Fußnote [5] S. 230.

[2] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 303—309 (1956). Techn. Hochsch. München.

[3] Analyst **81**, 144—152 (1956). Brit. Iron and Steel Res. Assoc., Sheffield.

[4] Trans. Amer. Electrochem. Soc. **37**, 227 (1920); vgl. diese Z. **85**, 86 (1931); **129**, 445 (1949).

brennungsofen zur C-Bestimmung im Stahl aus. Bei Einwaagen von 2,729 g können Kohlenstoffgehalte von 0,036% auf ± 0,0001% genau erfaßt werden. Bei höheren

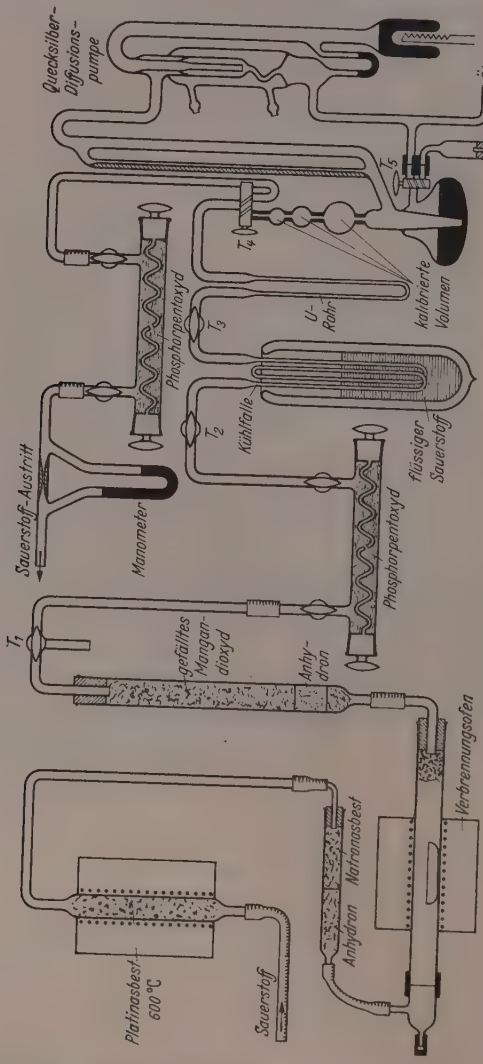


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl nach Cook und Speight

C-Gehalten genügen Einwaagen von 0,05 g, um die gleiche Genauigkeit zu erreichen wie bei dem normalen gravimetrischen Bestimmungsverfahren mit 2,729 g Einwaage. — *Ausführung.* Man bringt die Probe, gemischt mit 2 g bei 450° C

gasfrei gemachter Mennige, in das bei 1000° C ausgeglühte Schiffchen und verbrennt innerhalb $^1/_2$—1 min in dem Mullite-Verbrennungsrohr (Abb. 1) bei einer Ofentemperatur von 1200—1250° C in einem Sauerstoffstrom von 750 ml/min. Hahn T_4 ist dabei so gestellt, daß der überschüssige Sauerstoff ins Freie entweicht. Nach etwa 4 min schließt man T_2 und stellt durch T_3 und T_4 die Verbindung mit dem evakuierten kalibrierten Volumen und den Pumpen her. Man evakuiert, schließt T_4 und bringt das Gefäß mit flüssigem Sauerstoff unter das U-Rohr. Das Kohlendioxyd verdampft rasch und wird im U-Rohr wieder vollständig ausgefroren. Man schließt nun T_3, um das Meßvolumen von der Kühlfalle zu isolieren und führt die Druckmessung nach Wiederverdampfen des Kohlendioxyds in bekannter Weise aus. Die gesamte Bestimmung erfordert 12 min zur Durchführung. Zur Bestimmung des Blindwertes füllt man das Schiffchen mit 2 g Mennige und behandelt wie beschrieben. K. Brodersen

M. Yana, H. Mochizuki, R. Kajiyama und Y. Koyama[1] untersuchten für die *quantitative polarographische Bestimmung von Arsen* die Verwendung von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, einzeln sowie im Gemisch und mit Citronen- oder Weinsäure als Grundelektrolyt. Gut auswertbare Polarogramme wurden in Salpetersäure unter Zusatz von NaCl oder NH_4Cl erhalten. — Die Methode dient zur *Bestimmung von Arsenspuren im Eisen und Stahl*. Die Trennung Arsen/Eisen wird mittels Zinn(II)-chlorid durchgeführt, das ausfallende metallische Arsen in Salpetersäure gelöst, NaCl hinzugefügt und polarographiert. Man erhält eine zweistufige Welle bei — 0,4 bzw. — 0,65 V. Für 0,02—2 mmol Lösungen von As^{3+} wird als Leitsalz 1 n HNO_3/2 m NaCl empfohlen. Nelly Konopik

Zur colorimetrischen Bestimmung des Molybdäns in Stählen empfehlen L. Pennec, A. Mutte und M. Monnier[2] das auf der Reaktion mit Phenylhydrazin beruhende Verfahren von G. H. Ayres und B. L. Tuffly[3], für das sie folgende *Arbeitsvorschrift* geben: Man löst von Stählen mit 0 –1% Mo 100 mg, von Stählen mit 1—4% Mo 30 mg in 10 ml konz. Salzsäure, oxydiert mit 1 –2 ml Wasserstoffperoxyd, dampft zur Trockne ein und nimmt mit Wasser wieder auf. Mit 10 –12 ml einer gesättigten Lösung von SO_2 in 1%iger Salzsäure reduziert man das Eisen, verkocht das Schwefeldioxyd, engt auf 10 -15 ml ein und gibt 50 ml 50%ige Essigsäure hinzu. Dann filtriert man gegebenenfalls von ausgeschiedener Kieselsäure in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 1.5 g festes Phenylhydrazinchlorhydrat hinzu, kocht 5 min, versetzt nach dem Abkühlen mit 25 ml konz. Essigsäure und füllt zur Marke auf. Die Farbintensität mißt man bei 500 mμ in einer 1 cm-Zelle gegen eine Vergleichslösung, die man nach der oben beschriebenen Methode, jedoch ohne Zusatz von Phenylhydrazin und ohne zu kochen, darstellt. G. Denk

Eine Schnellmethode zur photometrischen Bestimmung von Molybdän in wolframhaltigen Stählen entwickeln L. J. Wrangell, E. C. Bernam, D. F. Kuemmel und O. Perkins[4], indem sie die Thiocyanatmethode ohne vorherige Trennungen durchführen. Mangan, Nickel, Vanadium und Kobaltgehalte unter 5% stören nicht. Mit Zinn(II)-chlorid reduziertes Wolfram bildet einen gelben Thiocyanatkomplex, der aber auch nicht stört, wenn man bei 525 mμ (mit Grünfilter) mißt. Für das

[1] Jap. Analyst **5**, 160—163 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Kawasaki (Japan).

[2] Chim. analytique **38**, 94—95 (1956). Lab. du Centre d'Études Vallourec à Aulnoye, Nord (Frankreich).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 304 (1951); vgl. diese Z. **135**, 434 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 1966—1970 (1955). Allis-Chalmers Mfg. Co., Milwaukee 1, Wis. (USA).

störende Chrom kann eine Korrektion angebracht werden. Butylcellosolve (Äthylenglykol-mono-n-butyläther) dient zur Stabilisierung der Molybdänfärbung[1]. Über die Arbeitsweise von M. KAPRON und P. L. HEHMAN[1] hinaus lassen sich nunmehr auch Gehalte über 0,24% Mo sicher erfassen. Bei einer Analysendauer von etwa 1 Std je Probe kann man Molybdän im Bereich von 0,01—9% genau bestimmen, selbst wenn bis zu 18% W, 19% Cr und 5% Co zugegen sind. Die Standardabweichung einer Einzelbestimmung beträgt 0,0149. — Für *die Chromkorrektionskurve stellt* man sich Mischungen aus $K_2Cr_2O_7$ (NBS 136) und unlegiertem Stahl (Nation. Bur. of Standards 16c) im gewünschten Verhältnis her und unterwirft sie der photometrischen Bestimmung, wobei der Blindwert nicht gegen Wasser, sondern gegen den chromfreien Stahl gemessen wird. Zur Aufstellung der *Eichkurve für Molybdän* genügt bis zu 0,90% Mo die Verwendung des Stahles NBS 16c mit wechselnden Zusätzen einer Standard-Molybdänlösung. Um für den Bereich von 0,90%—1,40% Mo eine zutreffend verlaufende Eichkurve zu erhalten, muß man von entsprechend hochlegierten Standardproben oder deren Gemischen ausgehen. — *Arbeitsvorschrift.* 0,1 g Stahl erwärmt man mit 5 ml Säuregemisch (1 Vol. Salpetersäure + 1 Vol. Salzsäure + 3 Vol. H_2O) bis zur Auflösung, nötigenfalls unter Salzsäurezusatz. Dann gibt man 5 ml Schwefelsäure-Phosphorsäure (1 + 1) hinzu, engt auf einer Asbestplatte zur Sirupkonsistenz ein und raucht noch 3 min gelinde ab. Den erkalteten Rückstand nimmt man mit 15 ml Schwefelsäure (1 + 1) auf, kühlt ab, versetzt die Lösung im 100 ml-Meßkolben mit 15 ml Butylcellosolve, 5 ml Kaliumthiocyanatlösung (25 g KSCN in 500 ml H_2O), 5 ml Zinn(II)-chloridlösung (175 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 500 ml Salzsäure [1 + 1]) und füllt auf. Nach 15 min mißt man die Absorption durch ein Grünfilter (Schwerpunkt 525 mμ). Ist der Chromgehalt aus einer anderen Einwaage bestimmt, so kann man aus der Korrekturkurve die zugehörige prozentuale Durchlässigkeit ablesen. Dividiert man das hundertfache der *beobachteten* prozentualen Durchlässigkeit durch diese Ablesung, so erhält man die *verbesserte* prozentuale Durchlässigkeit für Molybdän, die von der Eichkurve in die gesuchten Prozente Molybdän verwandelt wird. — Liegt der Molybdängehalt zwischen 1,40 und 2,80%, so wägt man zu einer 0,05 g-Probe noch 0,05 g molybdänfreien Stahl ein. Für noch höhere Molybdängehalte entnimmt man der Einwaage von 0,1 g nach dem Lösen den zehnten Teil und ergänzt die an 0,1 g fehlenden Eisenmengen durch Chemikalien. J. SUIN DE BOUTEMARD

W. R. NALL und R. SCHOLEY[2] beschreiben ein Mikroverfahren, das eine schnelle Einordnung unbekannter, niedrig legierter Stähle ohne Zerstörung der Probe ermöglicht. Das Verfahren umfaßt den Nachweis und die halbquantitative *Bestimmung von Mangan, Nickel, Chrom und Molybdän.* Mit Hilfe eines modifizierten elektrographischen Probenehmers nach P. R. MONK[3] wird eine geringe Menge Metall in Lösung gebracht und diese auf Filterpapier mittels geeigneter Farbreaktionen und der von H. WEISZ[4] entwickelten Ringofenmethode auf die obigen Metalle untersucht. Zur quantitativen Auswertung werden einige Stahlproben bekannter Zusammensetzung in gleicher Weise angesetzt. — Der elektrographische Probenehmer (Abb. 1) besteht aus einem Batteriegehäuse (*1*), in welchem eine 3 Volt-Taschenlampenbatterie so eingesetzt ist, daß der positive Pol mit der abschraubbaren Kappe (*7*) in Kontakt steht. Dadurch wird das Gehäuse elektro-

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 573 (1945); vgl. diese Z. **134**, 75 (1951/52).

[2] Metallurgia (Manchester) **54**, 97—102 (1956). Nav. Ordnance Inspect. Dptm., Sheffield (England).

[3] Analyst **78**, 141 (1953); vgl. diese Z. **146**, 382 (1955).

[4] Mikrochim. Acta **1954**, 140, 376, 785; vgl. diese Z. **145**, 31, 32 (1955); **148**, 146 (1955/56).

positiv und die Metallprobe während der Elektrolyse zur Anode gemacht. Beim Drücken des Probenehmers gegen eine ebene Oberfläche wird durch die Feder (*8*) die Graphitelektrode (*4*) mit reproduzierbarem Druck gegen ein Filterpapier, das sich zwischen dem Probenehmerkopf (*2*) und der abnehmbaren, in der Mitte durchlochten Aluminiumkappe (*3*) befindet, gepreßt. Die Halterung (*5*) der Feder ist durch den Plastikzylinder (*6*) vom Gehäuse isoliert angebracht. — *Ausführung einer Probenahme.* Man legt ein passendes Rundfilter auf den Kopf des Probenehmers (*2*), schiebt die Aluminiumkappe (*3*) darüber und befeuchtet durch die Öffnung den Teil des Papiers, der auf der Graphitelektrode liegt, mit ungefähr 0,002 ml eines geeigneten Elektrolyten (siehe unten). Nun wird der Probenehmer eine vorgeschriebene Zeit lang gegen eine von allem Schmutz und Rost befreite, ebene Metalloberfläche gedrückt, wobei eine bestimmte Menge des Metalls in das Filtrierpapier geht. Dieses wird anschließend auf einem Ringofen weiter behandelt. — *Bestimmung von Mangan.* Die Metallprobe wird in der beschriebenen Weise 20 sec unter Verwendung von 0,5 n Salzsäure als Elektrolyt elektrolysiert. Das getrocknete Filtrierpapier wird 10 sec einer Ammoniakatmosphäre ausgesetzt und auf dem Ringofen einmal mit 0,1 n Salzsäure und 7 mal mit 2%iger Ammoniumchloridlösung ausgewaschen. Man trocknet 1 min auf dem Ringofen und besprüht dann mit 0,5%iger wäßriger Kaliumperjodatlösung. Nach erneutem Trocknen besprüht man mit einer Lösung aus 1 g Citronensäure + 0,25 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan in 50 ml Wasser. Die Intensität des blaugefärbten Ringes vergleicht man mit Farbringen, die in der gleichen Weise von Stählen bekannten Mangangehaltes hergestellt werden. Da die Blaufärbung nicht beständig ist, muß der Vergleich innerhalb 5 min nach dem Besprühen mit dem Reagens erfolgen. — *Bestimmung von Nickel.* Die Probenahme wird in gleicher Weise wie bei Mangan durchgeführt. Das getrocknete Filtrierpapier wird auf dem Ringofen 8 mal mit Ammoniaklösung [75 ml konz. Ammoniak (D 0,880) und 25 ml Wasser] ausgewaschen und dann noch 1 min auf dem Ofen getrocknet. Nach Besprühen mit einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung und Dämpfen mit Ammoniak läßt man den Alkohol verdampfen und vergleicht die Intensität des roten Ringes mit Hilfe von analog angesetzten Teststählen. Da der Nickeldimethylglyoximkomplex beständig ist, kann man von Stählen verschiedenen Nickelgehaltes eine Skala herstellen und aufbewahren. — *Bestimmung von Chrom.* Man elektrolysiert 20 sec unter Verwendung von 6,4 n Salpetersäure (D 1,20) als Elektrolyt. Nach dem Trocknen des Filterpapiers wäscht man auf dem Ringofen 2 mal mit einer Lösung, die gleiche Raumteile 10%iges Wasserstoffperoxyd und Ammoniak (D 0,880) enthält, dann 4 mal mit destilliertem Wasser aus und trocknet 1 min auf dem Ofen. Durch anschließendes Besprühen mit 5%iger Silbernitratlösung und Trocknen an der Luft erzeugt man einen gelbgefärbten Ring, den man mit entsprechend angesetzten Vergleichsproben auswertet. Die Färbung ist bei Lichteinwirkung nur 15 min, im Dunkeln dagegen mehrere Stunden beständig. — *Bestimmung von Molybdän.* Die Überführung der Probe auf Filterpapier erfolgt durch 20 sec lange Elektrolyse unter Verwendung von 1 n Salzsäure als Elektrolyt. Nach dem Trocknen wäscht man auf dem Ringofen 5 mal mit der bei Nickel angegebenen Ammoniaklösung aus und trocknet wiederum. Darauf

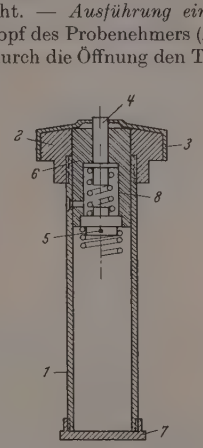


Abb. 1. Elektrographischer Probenehmer nach NALL und SCHOLEY

besprüht man das Filterpapier zuerst mit einer Ammoniumrhodanid-Zinn(II)-chloridlösung, dann mit 20%iger Salzsäure und wertet den orange Farbring möglichst bald aus. — Bereitung der Ammoniumrhodanid-Zinn(II)-chloridlösung: 2 g Zinn(II)-chlorid werden in 1 ml Salzsäure (D 1,16) unter Erwärmen gelöst und nach Abkühlen mit Wasser zu 100 ml verdünnt. Vor Gebrauch mischt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen einer 10%igen wäßrigen Ammoniumrhodanidlösung. — *Kombinierte Nickel- und Molybdänbestimmung.* Die Durchführung der Elektrolyse erfolgt mit Hilfe von 1 n Salzsäure. Nach dem Trocknen wäscht man auf dem Ringofen 8mal mit Ammoniaklösung (siehe oben) aus und trocknet noch 1 min auf dem Ofen. Anschließend besprüht man mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung und vergleicht nach Wegdampfen des Alkohols den roten Farbring mit Ringen von Stählen bekannten Nickelgehaltes. Nun besprüht man zur Zerstörung des Nickelkomplexes mit 1,5 n Salzsäure, trocknet, besprüht mit der Ammoniumrhodanid-Zinn(II)-chloridlösung und verfährt weiter, wie bei Molybdän angegeben worden ist. — 10 Beleganalysen mit Gehalten von 0,48—1,7% Mangan, 0,22 bis 4,29% Nickel, 0,1—1,74% Chrom und 0,05—0,51% Molybdän zeigen die Leistungsfähigkeit der Methode. H. Garschagen

Ein Verfahren zur flammenphotometrischen Bestimmung der Elemente Kobalt, Nickel, Chrom und Mangan in Stählen haben F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und M. C. Asunción-Omarrementería[1a, b] ausgearbeitet. Sie benutzen das mit Photozellen ausgerüstete Spektralphotometer Beckman DU mit Flammenzusatzgerät, dessen Brenner mit Acetylen (5 lbs/sq. i.) und Sauerstoff (10 lbs sq. i.) gespeist wird. Über den untersuchten Konzentrationsbereich, die Spaltbreiten und die Wellenlänge gibt die Tabelle Auskunft:

Element	Max. Konzentration ppm	Spaltbreite mm	Wellenlänge mμ
Co	1000	0,7	353,0
Ni	3000	0,6	325,5[2]
Cr	4000	0,4	425,4
Mn	1000	0,3	403,3

Eichkurven werden von reinen wäßrigen Salzlösungen und von Lösungen, die in 100 ml zusätzlich 6 ml konz. Schwefelsäure und 30 ppm Eisen enthalten, für jedes Element aufgenommen. Der Hauptbestandteil der Proben, das Eisen, wird vor der Messung weitgehend aus salzsaurer Lösung mit Isopropyläther ausgeschüttelt. Um die Zahl der gegenseitigen Störungen zu vermindern, wird anschließend das Nickel als Dimethylglyoximkomplex aus ammoniakalischer, citrathaltiger Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der organischen Phase läßt sich das Nickel mit 5 n Salzsäure zurückschütteln und nach dem Mineralisieren mit konz. Schwefel- und Salpetersäure flammenphotometrisch bestimmen. Die Verff. untersuchen eingehend: 1. den Einfluß des Zusatzes eines zweiten Elementes zu der wäßrigen Lösung eines der Elemente Kobalt, Nickel, Chrom und Mangan; 2. den Einfluß des Zusatzes von Eisen zu der Lösung eines einzelnen Elementes; 3. saure Lösungen, aus denen Nickel extrahiert worden ist, die noch zwei Elemente und 30 ppm Eisen enthalten; 4. den Einfluß des Zusatzes von Schwefelsäure zu der

[1a] Mikrochim. Acta (Wien) 1956, 362—381; [b] An. Real. espań. Física Quím., Ser. B, 52, 221—236 (1956). Fac. de Science et du Conseil sup. Rech.-Scient., Madrid (Spanien).

[2] In der Literaturstelle [1b] ist die Wellenlänge 352,5 mμ angegeben.

Lösung eines Elementes. Die Ergebnisse sind in vielen Kurven dargestellt. Wenn sich auch die Störungen nicht additiv verhalten, so darf praktisch doch mit dieser Voraussetzung gerechnet werden. Mit Hilfe der Korrekturkurven erlaubt die mitgeteilte Analysenvorschrift eine schnelle flammenphotometrische Bestimmung der Elemente Kobalt, Nickel, Chrom und Mangan in Stählen, die jedoch bei den aufgeführten Beispielen nicht die Genauigkeit der chemischen Analyse erreicht.

H. Specker

Um Molybdän in Ferromolybdän zu bestimmen, löst K. Saito[1] die Probe in Salpetersäure, erhitzt mit Schwefelsäure bis weiße Nebel entweichen und gibt soviel Salzsäure dazu, daß die Lösung daran etwa 6 n ist. In dieser Lösung wird das Molybdän mit flüssigem Cadmiumamalgam zu Mo^{III} reduziert und mit 0,1 n Kupfersulfatlösung gegen Safranin als Indicator bis zum Umschlag nach Purpur titriert, wobei Mo^{III} zu Mo^{V} oxydiert wird. Die Analyse, bei der Eisen nicht abgetrennt werden muß, kann in 50—60 min ausgeführt werden. G. Denk

Über die Analyse von Vanadiumcarbiden berichten M. A. Gurevič, B. F. Ormont und M. S. Nachimovskaja[2]. *Zur Bestimmung des Vanadiumgehaltes* wird das Carbid durch Glühen in V_2O_5 übergeführt und zwar am besten bei 950° C (die Glühtemperaturen 600, 800 und 1100° C ergeben größere Bestimmungsfehler). Zur Vermeidung des Kriechens wird feinzermahlener geglühter Quarz in das Verbrennungsschiffchen eingestreut. *Der Gesamt-Kohlenstoff* wird bei der Verbrennung nach V. I. Smirnova und B. F. Ormont[3] volumetrisch durch Auffangen der Kohlensäure in $Ba(OH)_2$ und Rücktitration des $Ba(OH)_2$-Überschusses mit Salzsäure ermittelt. Zur Bestimmung des freien Kohlenstoffs wird das Carbid in Salpetersäure (2 : 1) bei Siedetemperatur gelöst, der rückständige Kohlenstoff durch ein Quarzfilter oder einen Gooch-Tiegel filtriert, verbrannt und gleichfalls volumetrisch wie oben bestimmt. Belegbestimmungen zeigen befriedigende Ergebnisse. A. v. Wilpert

Für die Bestimmung des Zinkoxyds im Zinkweiß und im Methanol-Katalysator empfiehlt Ju. I. Belavskaja[4] die komplexometrische Titration. — *Ausführung. Bestimmung von Zinkoxyd in Zinkweiß.* 3 g Zinkweiß werden in 100 bis 150 ml Wasser unter Zusatz von 15—20 ml konz. Salzsäure gelöst und nach dem Abkühlen auf 500 ml aufgefüllt. 25 ml davon werden mit Ammoniak neutralisiert (Kongopapier), das dabei ausfallende ZnO wird in einigen Tropfen Ammoniak gelöst. Nach Zusatz von 25—30 ml dest. Wasser, 10 ml Pufferlösung (20 g NH_4Cl in wenig Wasser + 100 ml 25%iges Ammoniak, Auffüllen zum Liter) und 5 bis 8 Tropfen Indicatorlösung (0,5 g saures Chromdunkelblau in 10 ml obiger Pufferlösung, aufgefüllt mit Äthylalkohol auf 100 ml) wird die rote Lösung mit 0,1 n Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA)-Lösung auf Hellblau titriert. Die Titerstellung der ÄDTA-Lösung erfolgt mit metallischem, in Salzsäure gelöstem Zink. — *Bestimmung von Zinkoxyd im Katalysator.* 1 g feingepulverter Katalysator wird mit 5 g $KClO_3$ vermischt und mit 1—2 g $KClO_3$ gleichmäßig überschichtet. Die Masse wird im Porzellantiegel geschmolzen, gekühlt und mit 100—150 ml heißem Wasser und 5 ml konz. Salzsäure ausgelaugt. Von dieser auf 500 ml aufgefüllten (abgekühlten) Lösung werden 100 ml mit Ammoniak neutralisiert (Kongopapier) und nach Zusatz

[1] Jap. Analyst **5**, 153—156 (1956). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Nagoya (Japan).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 177—179 (1956) [Russisch]. Karpow-Inst., Moskau.

[3] Ž. anal. Chim. **9**, 359 (1954) [Russisch]; vgl. diese Z. **148**, 383 (1955/56).

[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **22**, 422—423 (1956) [Russisch]. Chem. Kombinat, Stalinogorsk.

von 10 ml Pufferlösung und 8—10 Tropfen Indicatorlösung wie oben mit 0,1 n ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Grün titriert. Die Ergebnisse sind in beiden Fällen befriedigend, die Abweichungen von der offiziellen Methode („Gost 202—41") seien durch Ungenauigkeit der letzteren zu deuten.

A. v. Wilpert

Zur Bestimmung von metallischem Eisen in Katalysatoren, die Eisen(II) und Eisen(III) enthalten, empfehlen Y. Murata und S. Kasaoka[1] die 10 bis 20 minutige Behandlung mit 4—5%iger Quecksilber(II)-chloridlösung bei 95° C. Bei dieser Behandlung wird nur das metallische Eisen aufgelöst, während die Eisenoxyde unangegriffen bleiben. Man arbeitet am besten mit etwa 10fachem Überschuß an Sublimatlösung in bezug auf das zu lösende metallische Eisen. Die Behandlung der Katalysatoren mit Kupfersulfatlösung führt nicht nur zur Auflösung des metallischen Eisen, sondern auch zur teilweisen Auflösung des Eisen(II)-oxyds. Die Verff. haben ihre Methode mit synthetisch hergestellten Mischungen geprüft: Das Eisen(III)-oxyd wurde durch Glühen eines mit Ammoniak aus Eisen(III)-nitratlösung gefällten Produktes bei 300—350° C hergestellt, das Eisen(II)-oxyd durch thermische Zersetzung von Eisen(II)-oxalat im Vakuum und das Eisen(II)-Eisen(III)-oxyds durch Reduktion des Eisen(III)-oxyds mit einem Wasserdampf-Kohlenmonoxydgemisch.

K. Brodersen

Zur Bestimmung von Spuren Kupfer in sehr reinen Zink- und Cadmiumsalzen sowie in destilliertem Wasser empfiehlt J. Valcha[2] das Verfahren von V. Šedivec und V. Vašák[3], das auf der Ausschüttelung des Kupfers mit einer Lösung von Bleidiäthyldithiocarbaminat in Chloroform und anschließender photometrischer Messung beruht. Die letztgenannten Autoren maßen mit Grünfilter und erzielten damit eine maximale Empfindlichkeit von 2 μg Cu in 100 ml Lösung. Mißt man dagegen mit Licht von kürzerer Wellenlänge (Blaufilter S 47 oder Violettfilter S 42, Pulfrich-Photometer), so kann die Bestimmbarkeitsgrenze nach den Befunden von Valcha[2] bis auf 0,6 μg Cu in 100 ml Lösung verbessert werden. Zn, Cd stören auch in sehr großem Überschuß nicht. Auch elementarer Schwefel (aus Sufiden [Polysulfiden]) stört nicht. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit wird erreicht, wenn man das zum Ausschütteln benötigte Chloroformvolumen gegenüber dem Volumen der zu untersuchenden Lösung möglichst klein hält. Schüttelt man z. B. 2,5 l Probe mit nur 25 ml Reagenslösung aus, so kann man noch 1 μg Cu bestimmen, das entspricht einer Konzentration von 0,4 μg Cu/Liter ($p_D = 9{,}4$). Diese Arbeitsweise empfiehlt Valcha[2] zur Cu-Bestimmung in dest., redestilliertem oder besonders gereinigtem Wasser.

A. Kurtenacker

Kleine Vanadiumgehalte in Solen und in Kochsalz, die bei der Chloralkalielektrolyse stören, bestimmen S. Hirano, H. Murayama und M. Kitahara[4] photometrisch mit Diphenylaminsulfonat nach vorangehender Anreicherung und nach Oxydation mit Kaliumpermanganat. Dazu wird die salzsaure Probenlösung (100 bis 500 ml) mit 50 mg Eisen(III) und mit Wasserstoffperoxydlösung versetzt und mit Ammoniak gefällt. Dabei wird sämtliches Vanadium am ausgefallenen Eisen(III)-hydroxyd adsorbiert. Man löst den filtrierten Niederschlag in 20 ml Schwefelsäure

[1] Jap. Analyst **5**, 156—159 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Osaka Pref. (Japan).

[2] Chem. Zvesti **10**, 368—374 (1956) [Tschechisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Forsch.-Inst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

[3] Chem. Listy **45**, 435 (1951); vgl. diese Z. **137**, 268 (1952/53).

[4] Jap. Analyst **5**, 7—11 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Faculty of Engineering, Univ. Nagoya (Japan).

(1 : 3), gibt 20 ml Schwefelsäure (1 : 1), 15 ml Phosphorsäure, 1 ml etwa 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung und 5 ml 20%ige Harnstofflösung hinzu und oxydiert das Vanadium durch tropfenweisen Zusatz von 3%iger Kaliumpermanganatlösung, deren Überschuß mit einigen Tropfen 3%iger Natriumnitritlösung unschädlich gemacht wird. Überschüssige salpetrige Säure wird durch den vorher zugegebenen Harnstoff zersetzt. Danach gibt man 5 ml einer 0,01%igen Lösung von Natriumdiphenylaminsulfonat hinzu, verdünnt auf 100 ml und mißt die Extinktion bei 570 mμ. Dann entfärbt man die Lösung in der Küvette mit einem Tropfen etwa 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung und mißt abermals. Aus der Differenz beider Messungen entnimmt man mit Hilfe einer Eichkurve den Vanadiumgehalt, der mit einem Fehler von ± 2—3 μg V bestimmt werden kann. Die Bestimmung dauert etwa 40 min. Das Beersche Gesetz ist mindestens bis zu Konzentrationen von 1 μg V/ml erfüllt. Cu, Mg, Al, Zn, Ti, As^{III}, Ca, Ni und Cr^{VI} stören bei mehr als tausendfachem Überschuß nicht oder nur wenig, Hg und W stören bei Gehalten von mehr als 500—1000 μg erheblich. In Salzlaugen wurden Vanadiumgehalte von 30 μg V/l, in Kochsalz 0,00001—0,00004% V gefunden, in Ablaugen Gehalte von 0,00017% V. H. Specker

Zur mikroanalytischen Bestimmung geringster Beimengungen von Chloriden und Bromiden in Selen gibt F. A. Pohl[1] folgende Vorschrift an: 100—500 mg Selen werden im Spitzröhrchen bei aufgesetzten Kühlerkugeln und im Dunkeln mit 2—4 ml halogenfreier Salpetersäure in Gegenwart eines großen Überschusses an Silbernitrat auf dem Wasserbad gelöst. Die Salpetersäure ist zuvor in der Quarzapparatur über Silbernitrat destilliert. Die Silberhalogenide werden abzentrifugiert, das in der Lösung enthaltene Silber wird potentiometriert (0,5 ml der Lösung, Silberdrahtelektrode gegen Kalomelelektrode) mit 0,02—0,01 n Rhodanidlösung in Schritten von 5 μl. Bei Silbermengen unter 15 μg versagt diese Methode; zum Nachweis von 3—15 μg Silber wird daher der Komplex mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in 50%iger alkoholischer Lösung bei 550 mμ photometriert. Bromid wird mit 0,01% des Volumens Chloramin T oxydiert, das Brom bei p_H 5,5 mit Fluorescein umgesetzt (4 min) und photometrisch bestimmt. Wird Bromid mit Hypochlorit zu Bromat oxydiert und dieses jodometrisch titriert, so liegt die untere Nachweisgrenze bei 1 μg Bromid. 2 μg Halogen werden im allgemeinen mit Fehlern von innerhalb 5% analysiert. Bei größeren Mengen ist der Photometrie der Vorzug zu geben. K. Cruse

Die Bestimmung von Fluorid in elektrolytischen Verchromungsbädern, die als Katalysator Fluorid enthalten, führen J. P. Branciaroli und J. G. Coleman[2] durch Titration mit $Th(NO_3)_4$-Lösung durch, nachdem Chrom als $AgCrO_4$ und die anderen Metalle als Hydroxyde gefällt und abfiltriert sind. Als Indicator für die Erkennung des Endpunktes dient Natriumalizarinsulfonatlösung, die mit überschüssigem Thorium rotes Thoriumalizarinsulfonat bildet. Da der Endpunkt (Verschwinden der Gelbfärbung) nicht besonders gut zu erkennen ist, stellt man die $Th(NO_3)_4$-Lösung gegen ein bekanntes Gewicht NaF in Chromsäurelösung ein. — *Verfahren.* Man versetzt 4 ml Lösung mit soviel 1,0 n Natronlauge und unter Rühren 0,5 n $AgNO_3$-Lösung, daß etwa 2 ml Lauge und 5 ml $AgNO_3$-Lösung im Überschuß vorliegen. Nach dem Absitzen wird filtriert und 5mal mit je 10 ml Wasser nachgewaschen. Dann versetzt man das Filtrat mit 10 Tropfen 0,1%iger wäßriger Natriumalizarinsulfonatlösung (Rosa), fügt bis zum Umschlag nach Gelb tropfenweise Salpetersäure (1:50) und anschließend 2,5 ml Pufferlösung hinzu. Zu deren

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 414—421. AEG-Laboratorium, Belecke/Möhne.
[2] Analyt. Chemistry **28**, 803—804 (1956). Diamond Alkali Co. Painesville, Ohio.

Bereitung löst man 7,56 g Monochloressigsäure in 160 ml Wasser, versetzt mit 40 ml 1 n Natronlauge und vermischt gut. Nun erfolgt die Titration mit $Th(NO_3)_4$-Lösung bis zum Umschlag nach Rosa. Die $Th(NO_3)_4$-Lösung wird gegen 10 ml NaF-Lösung (2,215 g/Liter) + 4 ml Chromsäurelösung (250 g/Liter) nach dem gleichen Verfahren eingestellt. HILDEGARD PLUSKAL

Schnellkontrolle des Prozesses der Kalkmilchchlorierung. M. T. BERKOVIČ[1] gibt folgende *Arbeitsvorschrift.* 1—3 g der chlorierten Masse wird in einen Reaktor eingebracht und eine Gummibirne mit 15 ml 5%iger salzsaurer Hydrazinlösung angeschlossen. Das Ganze wird mit einer Gasbürette verbunden. Nach Notierung von Druck und Temperatur wird die Menge des aktiven Chlors aus der Menge des ausgeschiedenen Stickstoffes berechnet: $\%\,A = (2a—q)/10\,m$; (a = N_2-Volumen in ml; q = Gewicht von 1 ml Cl_2-Gas unter den Versuchsbedingungen; m = Einwaage in g). Die Ergebnisse übertreffen an Genauigkeit die nach dem Perhydrolverfahren erhaltenen Werte. — Zur (indirekten) Bestimmung der Menge des freien Alkalis wird die Einwaage (3—4 g) der Kalkmilch mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt und mit 0,5 ml einer 1%igen Phenolphthaleinlösung versetzt. Es wird sofort verkorkt und die Zeit notiert (Stoppuhr). Aus der Eichkurve % akt. Chlor/Entfärbungszeit entnimmt man dann die Menge des aktiven Chlors. Da die Entfärbungszeit mit dem Verhältnis $Ca(OH)_2$/aktives Chlor geradlinig ansteigt, so ist aus dieser Geraden auch die Menge des freien Alkalis auf 1,5—2% genau abzulesen. $CaCl_2$ beeinflußt zwar die Entfärbungszeit auch, jedoch nur bei Mengen, die jene des aktiven Chlors um das vielfache überragen. Der Versuch ist bei + 20° C durchzuführen. A. v. WILPERT

Zur Gesamtzinkbestimmung in Farbpigmentgemischen behandeln M. H. SWANN und M. L. ADAMS[2] die Probe mit Ammoniak-Ammoniumchloridpuffer von p_H 10 und titrieren in der Lösung unmittelbar mit Äthylendiamintetraacetat-(ÄDTA)-Lösung. Etwa anwesendes Zinksulfid muß man zunächst mit Salzsäure zersetzen. — *Arbeitsvorschrift.* Man schüttelt 1 g Probe (bei ZnO-Gehalten über 10% entsprechend weniger) in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Glasstopfen mit 25 ml Pufferlösung (1 l enthält 54 g NH_4Cl und 350 ml konz. Ammoniak) kräftig 15 min lang und filtriert danach den Inhalt durch ein feinporiges Filter. Man verdünnt das Filtrat mit Wasser auf etwa 300 ml, versetzt mit 10 Tropfen Indicatorlösung (0,25 g Eriochromschwarz T in 50 ml Methanol unter Zusatz von 2,2 g Hydroxylammoniumchlorid gelöst) und titriert mit 0,2 n ÄDTA-Lösung, wobei man zuletzt nochmals 5 Tropfen Indicatorlösung zufügt Bei Abwesenheit von Chrom schlägt die Farbe von Weinrot nach Blau um, bei beträchtlichem Chromgehalt hingegen von Orangerot nach Grün. Der Wirkungswert der ÄDTA-Lösung wird mit einer Standard-Zinkoxdlösung (3 g ZnO in 500 ml Pufferlösung) unter den gleichen Bedingungen festgestellt. — Bei *Gegenwart von Zinksulfid* erwärmt man die Probe 30 min lang mit 25 ml 6 n Salzsäure, verkocht den Schwefelwasserstoff vollständig und bringt die abgekühlte Lösung durch Zugabe von 2 ml 85%iger Phosphorsäure, 35 ml konz. Ammoniumhydroxyd und 25 ml Pufferlösung annähernd auf p_H 10. Nach dem Filtrieren verfährt man wie oben. Die Standardlösung wird vor der Verdünnung mit 2 ml Phosphorsäure, 25 ml 6 n Salzsäure und 35 ml konz. Ammoniumhydroxyd versetzt.

J. SUIN DE BOUTEMARD

---

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **22**, 423—425 (1956) [Russisch]. Inst. Arbeitsschutz, Swerdlowsk (UdSSR).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 2005 (1955). Paint & Chem. Lab., Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).